

# ギ酸による金属酸化膜の還元過程に関する研究

Study on Reduction Process of Metal Oxide Film by Formic Acid

山梨大学大学院

医工農学総合教育部

博士課程学位論文

2021年3月

小澤 直人

Naoto Ozawa

## -目次-

第1章 緒論	6
1.1 低炭素社会の実現に向けたエレクトロニクス技術の役割	6
1.2 はんだ接合の課題	8
1.3 先行研究の調査 -銅を中心とした金属酸化膜の還元方法-	11
1.3.1 水素による銅酸化膜の還元	11
1.3.2 一酸化炭素による銅酸化膜の還元	14
1.3.3 減圧水蒸気プラズマによる銅酸化膜の還元	16
1.3.4 ギ酸による銅酸化膜の還元	17
1.4 ギ酸還元の優位性 -エリンガムダイアグラムによる考察-	19
1.5 本研究の目的	20
1.6 参考文献	21
第2章 ギ酸による銅酸化膜還元過程のリアルタイム測定と 還元メカニズムの考察	23
2.1 緒言	23
2.2 実験方法	24
2.2.1 使用材料	24
2.2.2 エリプソメトリーによる金属酸化膜の in-situ 分析	24
2.2.3 エリプソメトリーの光学モデル	26
2.2.4 実験装置	26
2.2.5 銅酸化膜の形成および分析	27
2.2.5.1 熱酸化膜の形成手順	27

2.2.6	ギ酸による銅酸化膜の還元手順	28
2.2.6.1	ギ酸分圧の測定	28
2.2.6.2	酸化膜の還元手順	30
2.2.6.3	還元を途中で停止したサンプルの分析	30
2.2.7	酸化, 還元前後の銅板表面の AFM 分析	31
2.3	実験結果	32
2.3.1	熱酸化膜の形成	32
2.3.2	TEM による酸化膜の膜厚測定	33
2.3.3	TEM-EDX, TEM-EELS による酸化膜の断面分析	35
2.3.4	TEM およびエリプソメーターによる測定膜厚の相関	40
2.3.5	エリプソメーターにおける雰囲気ガスの影響	41
2.3.6	ギ酸による銅酸化膜の還元	42
2.3.6.1	ギ酸分圧	42
2.3.6.2	自然酸化膜, 熱酸化膜の還元速度の温度依存	44
2.3.6.3	還元速度のギ酸分圧依存	48
2.3.7	還元途中の TEM 断面観察	49
2.3.8	酸化, 還元前後の表面 AFM 分析	49
2.4	考察	52
2.4.1	ギ酸による銅酸化膜の還元メカニズム	52
2.4.2	銅板表面のギ酸分子の吸着密度	54
2.4.3	ギ酸の乖離吸着によって生じる表面水素の生成速度	55
2.4.4	ギ酸による酸化膜の還元速度	56
2.4.5	計算, 実験結果の比較	58
2.4.6	銅中の酸素, 水素の拡散	60
2.4.6	還元途中の速度変化について	61

2.5	結言	62
2.6	参考文献	63
第3章	銅と錫酸化膜のギ酸による還元とはんだ濡れ性の関係	65
3.1	緒言	65
3.2	実験方法	66
3.2.1	使用材料	66
3.2.2	エリプソメトリーの光学モデル	66
3.2.3	実験装置	67
3.2.4	銅板, はんだ箔の表面酸化膜の分析	68
3.2.5	ギ酸による銅酸化膜とはんだ酸化膜の還元手順	68
3.2.6	銅酸化膜とはんだ濡れ性の関係	69
3.2.7	ギ酸還元時間とはんだ接合状態の関係	71
3.3	結果および考察	72
3.3.1	銅板, はんだ箔の表面酸化膜の分析	72
3.3.2	銅酸化膜と錫酸化膜のギ酸による還元速度の測定	73
3.3.3	酸化膜の膜厚とはんだ濡れ性, 接合状態の関係	74
3.4	結言	78
3.5	参考文献	79
第4章	ギ酸リフロー装置を用いた還元データ取得および	
	Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) 法による解析	80
4.1	緒言	80
4.2	実験方法	82

4.2.1	使用材料	82
4.2.2	実験装置	82
4.2.3	実験手順	83
4.3	DSMC 法による希薄気体解析	85
4.3.1	DSMC 法の概要	85
4.3.2	DSMC 法の計算モデル	86
4.4	結果および考察	87
4.4.1	オープン表面, ガラス下表面の還元速度の比較	87
4.4.2	N <sub>2</sub> /ギ酸混合ガスとギ酸ガスの還元速度の比較	91
4.4.3	ギ酸圧力と還元速度の関係	93
4.5	結言	95
4.6	参考文献	96
<b>第5章 総括</b>		<b>97</b>
	総括	97
	業績一覧	100
	謝辞	101

# 第1章 緒論

## 1.1 低炭素社会の実現に向けたエレクトロニクス技術の役割

低炭素化・脱炭素化に向けた世界の動きが加速している。日本政府は、2050年に温室効果ガスの排出量を森林吸収分などを差し引いて実質ゼロにする方針を打ち出しており、欧州連合(EU)は、2030年の温室効果ガス排出を1990年比で40%減から55%減に上げるという新たな目標を打ち出した。また米国も新政権発足後は、「パリ協定」へ復帰する見込みで、日本と同じく2050年までに温室効果ガスの実質排出ゼロを目指すことを公約に掲げ、中国も2060年までに排出量を実質ゼロにすると明言している(Fig. 1.1)。

これらの削減目標達成のためには、バイオマス、水力、太陽光、風力等の再生可能エネルギーの積極的活用に加え、発電した電力を低損失で利用することが重要であり、そのためにもエレクトロニクス技術の発展が益々重要になっている。

パワーデバイスは、自動車、家電、鉄道車両、産業機器などに幅広く搭載され、電力損失の低減に大きな役割を果たすキーデバイスの1つである。特に欧州、中国が将来的なガソリン車の販売禁止の方針を打ち出し、トヨタ自動車も電動車普及のマイルストーンを提示しており(Fig. 1.2)、車載用パワーデバイスの損失低減が必要になっている。

また従来の白熱電球に代わって普及が進むLEDも環境負荷低減に寄与する重要な製品であるが、近年、高輝度に伴って発光部が高温になり、寿命の低下や発光効率の低下を招くことが課題となっており、放熱対策が必須である。

これらエレクトロニクス製品の損失低減、放熱性向上のための重要技術の1つに高品質な接合技術が挙げられる。エレクトロニクス製品で用いられる接合技術の中で、被接合材は熔融させることなく、中間材を熔融させ、その濡れ性を利用することにより接合する方法がある。この中間材の一つとして、古くからはんだが広く普及しているが、はんだを用いた接合技術には、現状、いくつかの課題がある。

主要排出国の首脳らが表明した温室効果ガスの削減目標






	日本 	EU 	中国 	インド 	米国  トランプ大統領 バイデン候補
2020					パリ協定 離脱
30	13年比 26%減	1990年比 少なくとも 55%減	排出を減 少に転じ させる	GDP当た り05年 比33~ 35%減	
40					35年までに 電力部門の 排出ゼロ
50	実質ゼロ	実質ゼロ			国全体で 実質ゼロ
60 (年)			実質ゼロ		

Fig.1.1 Greenhouse gas reduction targets for major emitting countries  
(Source: mainichi.jp, 2020.10)

電動車普及のマイルストーン (2017年12月発表)

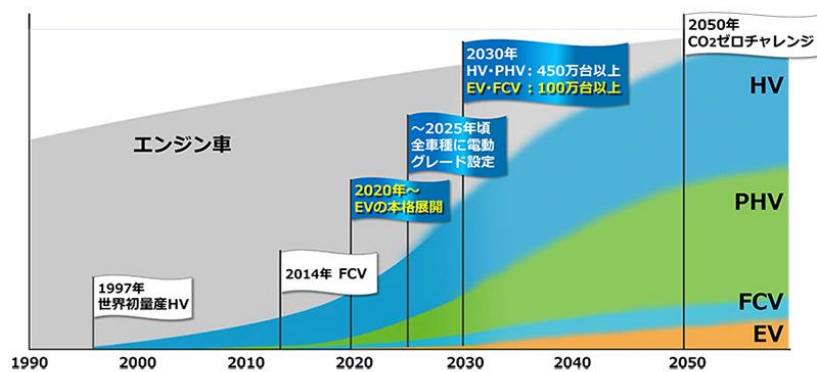


Fig.1.2 Milestone for the spread of electric vehicles  
(Source: TOYOTA)

## 1.2 はんだ接合の課題

はんだ接合の課題として、接合部でのボイドの発生による信頼性、放熱性低下の問題があり (Fig. 1.3), ボイドと放熱性能, 信頼性の関係についてはこれまでも多くの報告がある。N. Zhu は, 接合部のボイド率が高いほど熱抵抗が増加することを熱解析によって明らかにしている<sup>1)</sup>。また本田技研工業株式会社は, 放熱板を接合しているはんだ内のボイド径と半導体素子-放熱板間の熱抵抗の関係を数値解析により示しており<sup>2)</sup>, ボイド径の増加に伴い, いずれの素子サイズでも熱抵抗が増加することを報告している (Fig. 1.4)。さらに JIS C 61191-6 では, BGA 及び LGA のはんだ接合部のボイド率と疲労寿命の関係が示されており<sup>3)</sup>, ボイド率の増加に伴い疲労寿命が低下すること分かっている (Fig. 1.5)。

これらはんだ接合部のボイド発生の要因の 1 つに, はんだ付け部材の酸化膜の存在がある。酸化膜は表面エネルギーが小さく安定であり (Fig. 1.6), 溶融はんだに対して濡れにくく, 濡れ不良となった部分がボイドとなって残りやすい。これについて, 坂本らは表面を金蒸着した光素子と最表面に錫はんだが蒸着された Si の接合について検討しており, 金とはんだ接合部にボイドが生じた部分では, 錫の酸化膜が形成されていることを報告している<sup>4)</sup>。また錫表面に Ag 膜を形成し酸化を抑制することで, 濡れの良い良好な接続が可能であることを示している。このことから接合部のボイド低減のためには, はんだ付け時に金属表面の酸化膜を除去し, はんだと金属の濡れ性を向上させることが重要であると言える。

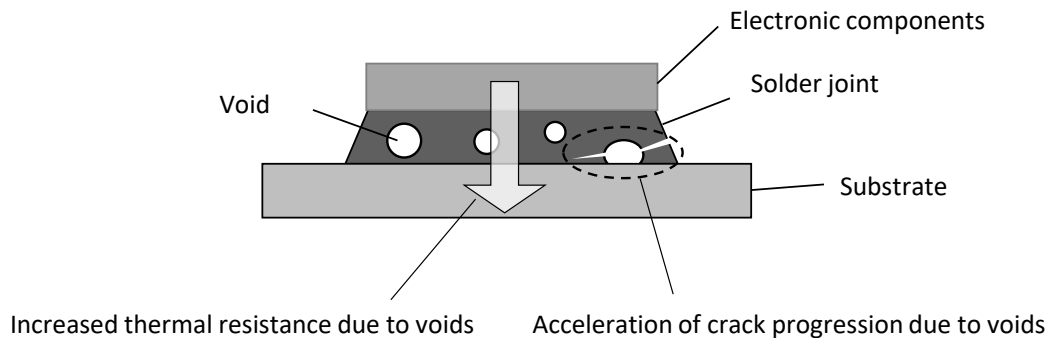


Fig.1.3 Effect of voids on solder joints



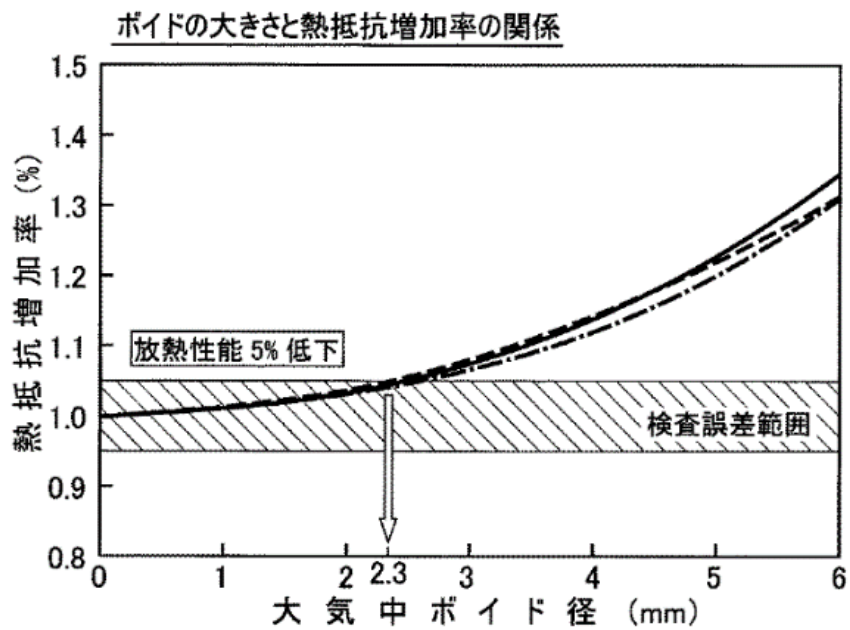


Fig.1.4 Relationship between void size and thermal resistance increase rate  
 (Source: Patent gazette Honda Motor Co., Ltd. 2011-155227)

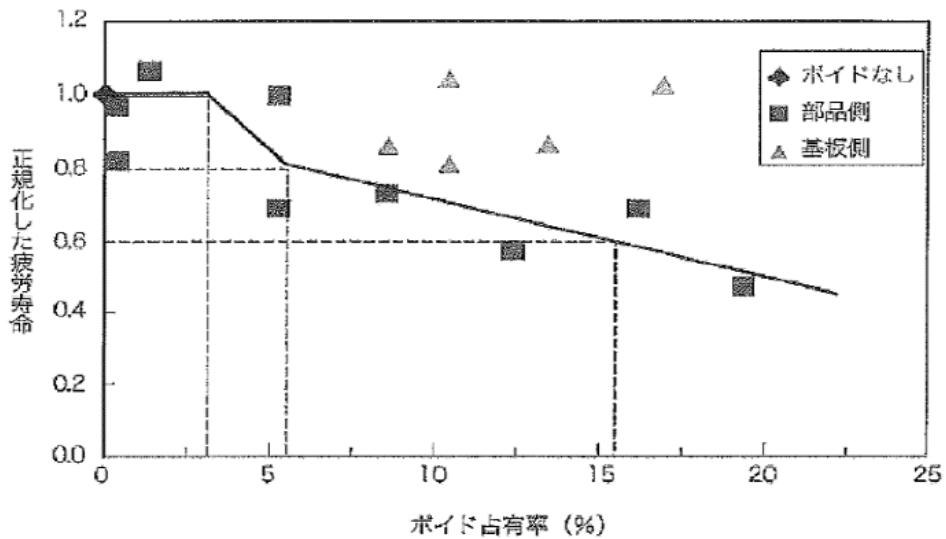
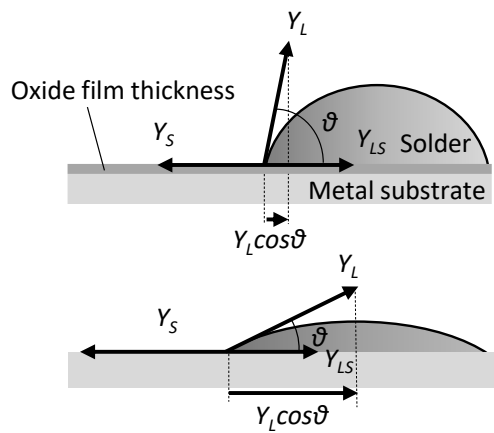


Fig.1.5 Reduced fatigue life due to voids  
 (Source: JIS C 61191-6)



Since the oxide film has low surface energy ( $Y_S$ ) and is stable, it does not easily get wet with the soldered member.

→ Voids are likely to occur.

When oxides are removed with a flux or reducing agent, the surface energy increases and the wettability is good.

→ Voids are less likely to occur.

$$Y_S = Y_L \cos \theta + Y_{LS}$$

$Y_L$ : Surface energy of liquid

$Y_S$ : Surface energy of solid

$Y_{LS}$ : Surface energy of the interface

Fig.1.6 Improved solder wettability by removing oxide film

金属酸化膜の除去方法の1つとして、従来から液体フラックスが使用されてきた。しかしこの方法では、はんだ付け後の部材にフラックス残渣が生じ、この残渣物は腐食性があり、長期信頼性の問題を引き起こすため、洗浄が必要となっている。洗浄には有機系溶剤が使用されることが多く、洗浄後の廃液が環境負荷の観点から問題視されており、また洗浄コストの負担も大きい。このことからフラックスを使用しないドライ工法による酸化膜の除去が求められており、この工法の候補として、これまで水素還元を中心としたさまざまな検討がなされてきた。特に、銅は低コストで、優れた熱的および電気的特性があり、電子デバイスに広く使用されている一方、表面は容易に酸化されやすいという特徴があるため、銅酸化膜の還元については多くの研究がある。次項では、銅のさまざまな還元方法について述べる。

### 1.3 先行研究の調査 -銅を中心とした金属酸化膜の還元方法-

これまで研究されている銅酸化膜に対する還元方法として、水素、一酸化炭素、減圧水蒸気プラズマおよびギ酸による還元を取り上げ、報告されている実験結果を引用しながら、還元データやそのメカニズムについて説明する。

#### 1.3.1 水素による銅酸化膜の還元

銅酸化膜を水素で還元する手法については、多くの報告があり、まず始めにこの技術について説明する。これまでに誘電体バリア放電や大気圧グロー放電により生成した水素ラジカルによる銅酸化膜の還元挙動が調べられている<sup>5),6)</sup>。水素とヘリウム混合ガスを、電極間に導入してプラズマ化し、その際に発生した水素ラジカルにより銅酸化膜を還元する。この時、水素ラジカルにより、まず酸化銅の最表面の酸素が除去され金属銅となり、その後、水素ラジカルが金属銅中を拡散することで還元が進む。この還元過程において、銅中の水素拡散が還元の律速段階であると考え、還元深さの理論式が提示されている。またこの理論式は、実験結果と比較的一致していることも示されており、さらに還元初期には全く還元が進行しない誘導期の存在も報告されている (Fig. 1.7)。

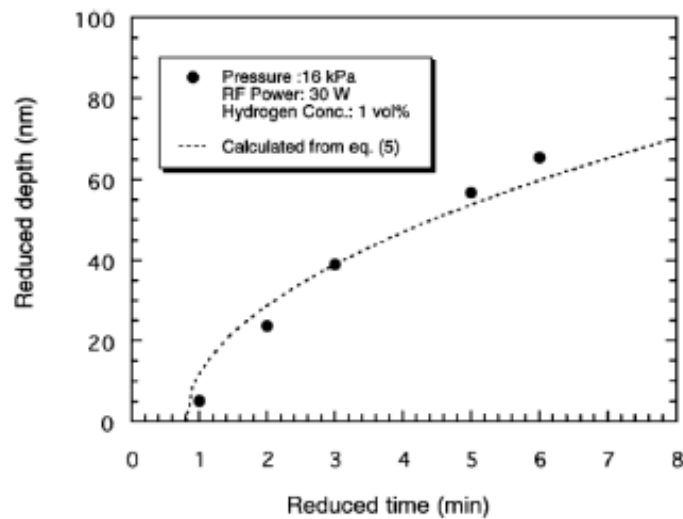


Fig.1.7 Reduced depth as a function of reduction time

(Source: Y.Sawada, Jpn.J.Appl.Phys. Vol.38,1999, 6506-6511<sup>5)</sup>)

また、水素原子の拡散については、興味深い報告がある。エアー、水素の混合ガスをマイクロプラズマジェットによってプラズマ化し、シリコンウエハ上の Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO の積層構造の酸化膜を還元する検討がなされている<sup>7)</sup>。プラズマジェット処理後の Cu<sub>x</sub>O 表面の光学顕微鏡画像から (Fig. 1.8), ジェット中心は Cu に完全還元されており, ジェット境界内側では Cu<sub>2</sub>O→Cu の遷移が確認されている。さらに, ジェット境界外側では, CuO が不均一に還元され, その下の Cu<sub>2</sub>O が点在して見えている。これは還元速度が水素原子の拡散律速になっており, 且つ, 水素が表面から均一に拡散せず, 多孔質 Cu の柱状構造間の狭い間隙を通過して高速に移動していくことから生じている, との説明がある。

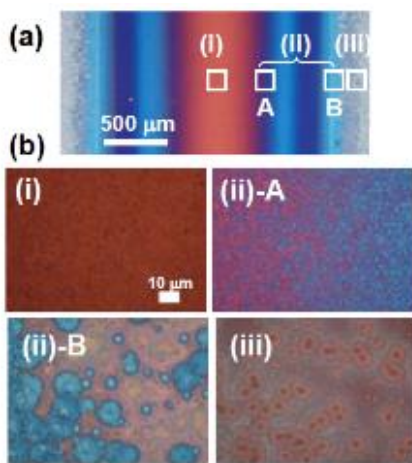


Fig.1.8 Surface morphology of  $\sim 500$  nm-thick Cu<sub>x</sub>O that was plasma-treated at 15W for 33s. The image was taken by the optical macroscopy with the magnification of  $\times 5$  (a) and  $\times 100$  (b) from different locations; i.e., at the center of the jet ( i ), at the inside of the jet-air boundary ( ii )-A, at the outside of the jet-air boundary ( ii )-B, and the outside of the jet ( iii ).

(Source: S.Tajima, Transactions of Materials Research Society of Japan 35[3]621-625,2010<sup>7)</sup>)

プラズマ処理のような大きな設備を必要としない方法として, ホットフィラメントを用いた水素ラジカルによる銅酸化膜の還元についての報告がある<sup>8)</sup>。これによると, フィラメント温度 1800°C以上で水素ラジカルが生成され, 基板温度が 100°C以上で CuO の還元が始まり, 130~150°Cで顕著に進行する (Fig. 1.9)。また水素圧力が高いほど還元速度が大きくなる。

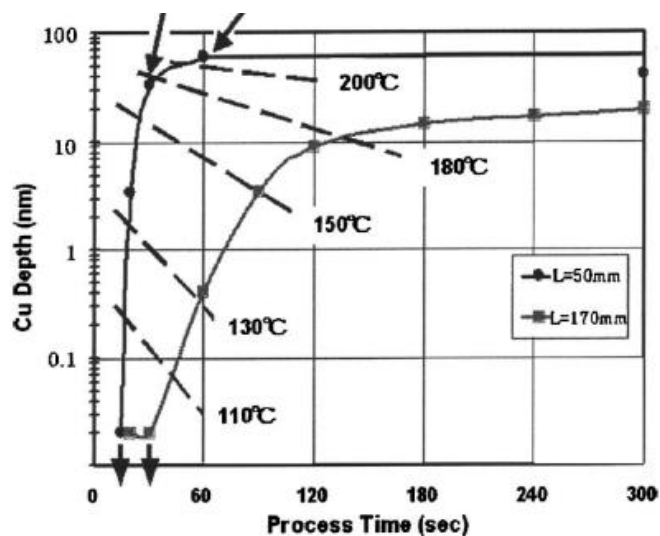


Fig.1.9 Estimated thickness of CuO-reduced Cu layer for L=50 and 170 mm  
 The dashed line contours the temperature reached in a given process time for the two different values of filament-to-specimen spacing.  
 (Source: E.Kondoh, J.Vac.Sci.Technol. A, Vol.25, No3, 2007<sup>8)</sup>)

プラズマ処理などを用いない水素ガスによる検討もなされている<sup>9)</sup>。CuO 粉末が入った反応セルに、5%水素 / 95%ヘリウム混合ガスを導入し、X線解析法 (XRD) により、Cu, CuO の時間変化を調べており、ガス導入後から CuO が減少し、それとともに Cu が増加していることが示されている。また、高真空容器に水素、ヘリウムの混合ガスを導入し、XPS, オージェによって還元挙動を調べている。この際、水素の圧力を変更しており、水素圧力が高いほど還元速度が大きいとのデータが示されている (Fig. 1.10)。また、ここでも還元前の誘導期の存在が議論されており、水素圧力が高いほど誘導期が短い。

ここまで紹介した水素還元の実験において、方法が異なるため単純な比較はできないが、水素ガスを用いて銅酸化膜を還元する手法は<sup>9)</sup>、水素ラジカルを用いる手法<sup>5)~8)</sup>と比較して還元速度が小さいと言える。また XPS により間欠的に測定した還元膜厚の時間依存は放物線関数に従い、水素の拡散律速が予測されているが<sup>5), 6)</sup>、XRD による in-situ 分析で短い時間間隔で連続的に測定した還元膜厚の時間依存は<sup>9)</sup>、放物線関数とは異なっている。

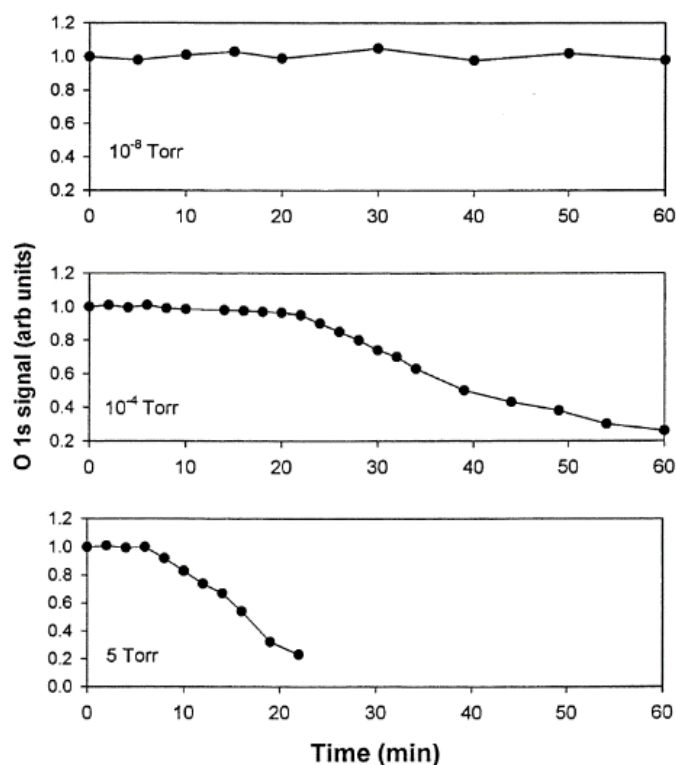


Fig.1.10 Variation of the O 1s signal as a function of time for the reduction of CuO films at 200°C under different pressures of H<sub>2</sub> (Source: Jose A.Rodriguez, Catalysis Letters Vol. 85, Nos. 3–4, 2003<sup>9)</sup>)

### 1.3.2 一酸化炭素による銅酸化膜の還元

石炭とのケミカルループ燃焼における酸素源として、酸化銅の使用可能性が検討されており、石炭の酸化生成物の1つである一酸化炭素と酸化銅の還元反応についても、これまで研究がなされている。一酸化炭素の場合、還元が進行していくメカニズムについては、水素と異なるとの報告がある<sup>10)</sup>。

酸素除去速度（還元速度）は、放物線関数で表され、高温であるほど速度が大きい。しかし、還元が進行するモデルは Fig. 1.11 のように示されており、一酸化炭素での還元については、バルクの酸化銅から酸素が表面に拡散してくることで還元が進行する。そして、この酸素拡散が還元速度の律速となっている。

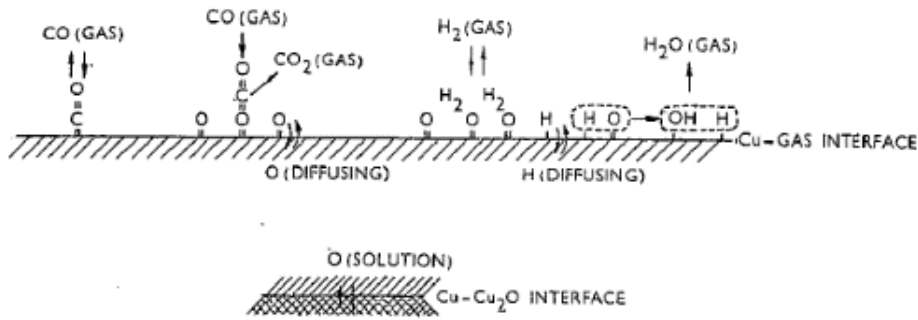


Fig.1.11 Oxygen removal mechanism by carbon monoxide and hydrogen  
(Source: C.E.RANSLEY, Journal of the Institute of Metals, Vol. 65, 1939<sup>10)</sup>)

水素還元同様に還元膜厚の時間変化について、放物線関数とは異なる見解を in-situ 分析により示した報告もある<sup>11)</sup>。5% CO/95% He ガスに暴露した際の CuO ピーク、Cu<sub>2</sub>O ピークの、XRD による時間分析の結果を Fig. 1.12 に示す。図から、Cu<sub>2</sub>O よりも CuO のほうがピーク強度の減少速度が大きいことが分かる。また還元初期の誘導期の存在が確認でき、還元温度の上昇とともに誘導期が短くなっている。

誘導期では、CO が吸着する部位が生成され、これら部位のうちいくつかは吸着可能となった段階で、CO の吸着、酸素の除去が進み、さらに自己触媒的に反応が加速する。そして、次の段階では、バルクから表面への酸素の拡散が進む。このことから、この還元反応は、プロセス全体にわたって単一の n 次式では表現できない複雑な反応速度式で記述される。また CuO の還元については、CuO→Cu, CuO→Cu<sub>2</sub>O→Cu の 2 つの還元経路があるとされ、CuO の減少に伴う、Cu<sub>2</sub>O の増加、その後さらに Cu<sub>2</sub>O が減少し、Cu が増加することがデータとして示されている。

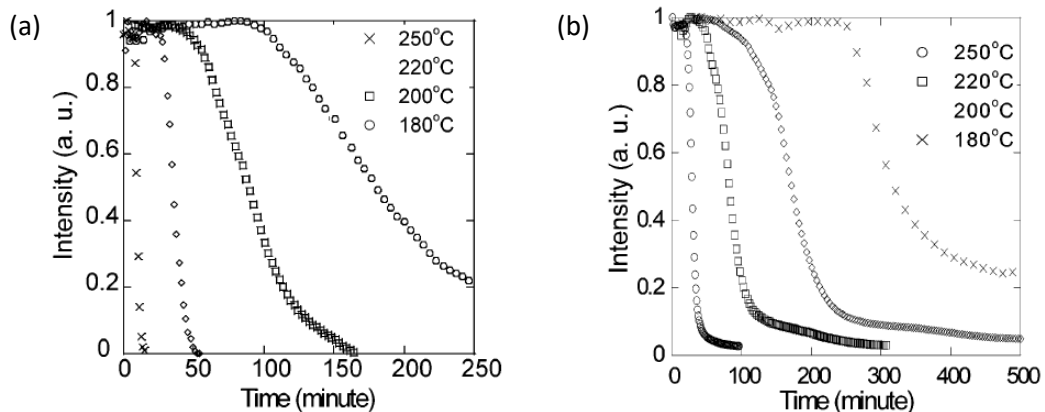


Fig.1.12 Isothermal reductions carried out in a sapphire tube at different temperatures  
(gas flow rate 15-20 mL/min).

(a) CuO (111) intensity as a function of time in isothermal reduction experiments of CuO  
(b) Cu<sub>2</sub>O (111) intensity as a function of time in isothermal reduction experiments of Cu<sub>2</sub>O  
(Source: X.Wang, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 13667-13673<sup>11)</sup>)

さらに還元速度の時間変化について、詳細に検討した興味深い報告がある<sup>12)</sup>。本報告では、CuO, Cu<sub>2</sub>O 粉末を熱重量分析装置 (TGA) の反応容器で一酸化炭素に暴露し、重量変化速度から還元速度を推定している。重量変化速度を時間に対してプロットしたデータを Fig. 1.13 に示す。一酸化炭素に暴露した直後から、CuO, Cu<sub>2</sub>O 粉末の重量変化速度が増加している。また還元が進行するメカニズムとして、①CO 吸着のための部位生成、②表面への CO 吸着、③酸素の除去、④バルクから表面への酸素拡散、⑤還元された金属の成長および CO<sub>2</sub> の生成、除去、が仮定され、この仮定の元に計算によって導出した重量変化速度も同グラフに実線で示されている。計算の結果は実際の測定結果と比較的一致している。

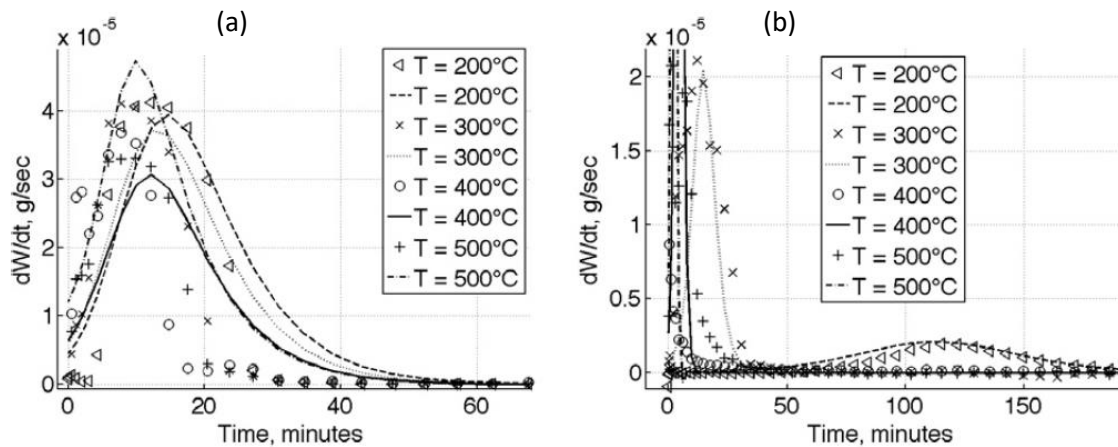


Fig.1.13 Measured and calculated conversion rate profiles for (a) CuO and (b) Cu<sub>2</sub>O particles exposed to 1.6% CO at selected temperatures (lines are calculations; points are measurements)

(Source: Eli A. Goldstein, Proceedings of the Combustion Institute, 2010<sup>12)</sup>)

### 1.3.3 減圧水蒸気プラズマによる銅酸化膜の還元

近年報告された減圧水蒸気プラズマによる酸化銅の還元についても、この項で紹介する。この技術は、水蒸気をプラズマ化し、酸化銅を処理するのであり、これまでの水素プラズマと比較して、処理能力が2倍以上との報告がある (Fig. 1.14)。ここでも還元初期の誘導期の存在が示されており、また還元膜厚の時間変化は放物線関数に近い。還元メカニズムについては、明らかにされていないが、気相中で生成される H や H<sup>+</sup> による還元に加え、OH を有する分子状の陽イオンや水分子の個体表面への吸着または衝突が寄与しているとの考察が示されている<sup>14)</sup>。



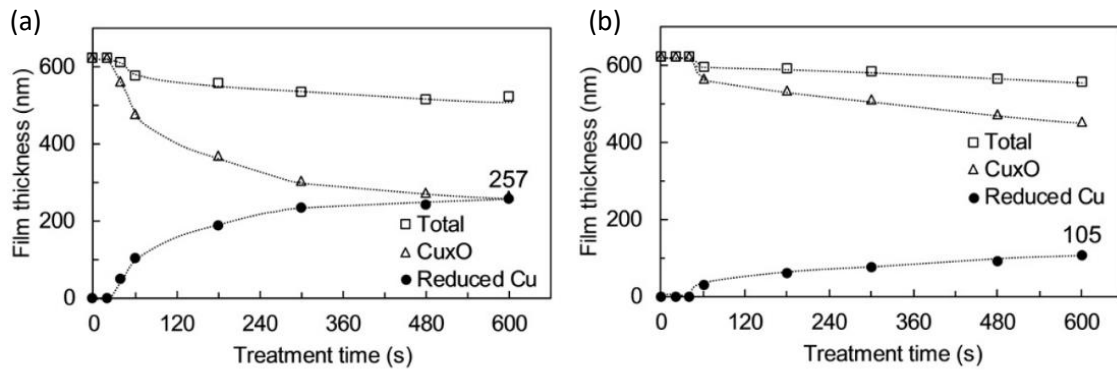


Fig.1.14 Cross-section SEM images of oxidized copper film treated with (a) water vapor plasma and (b) hydrogen plasma. Thickness of reduced Cu and Cu<sub>x</sub>O (x=1 or 2) film which were measured from (a) and (b) is shown in (c) and (d).

(Source: H.Terai, IEEJ Transaction on sensors and Micromachines, Vol.139 No.7 pp.157-162<sup>14)</sup>)

### 1.3.4 ギ酸による銅酸化膜の還元

水素や一酸化炭素と比べ低温で還元できる方法として、ギ酸を用いた銅酸化膜の除去についても、これまで研究が進んでいる。また近年、ギ酸還元を利用したはんだ付け装置の実用化も進んでおり、水素還元に代わる方法として期待が高まっている。

ギ酸は常温で液体であることから、N<sub>2</sub>バブリングによってギ酸をガス化し、金属酸化膜表面に供給することで酸化膜を除去する研究がなされている<sup>15)</sup>。またギ酸還元のメカニズムについて、ガス化したギ酸分子末端の水酸基から水素原子が脱離し、脱離した水素原子により還元が進んでいく、との報告がある (Fig. 1.15)<sup>15), 16)</sup>。

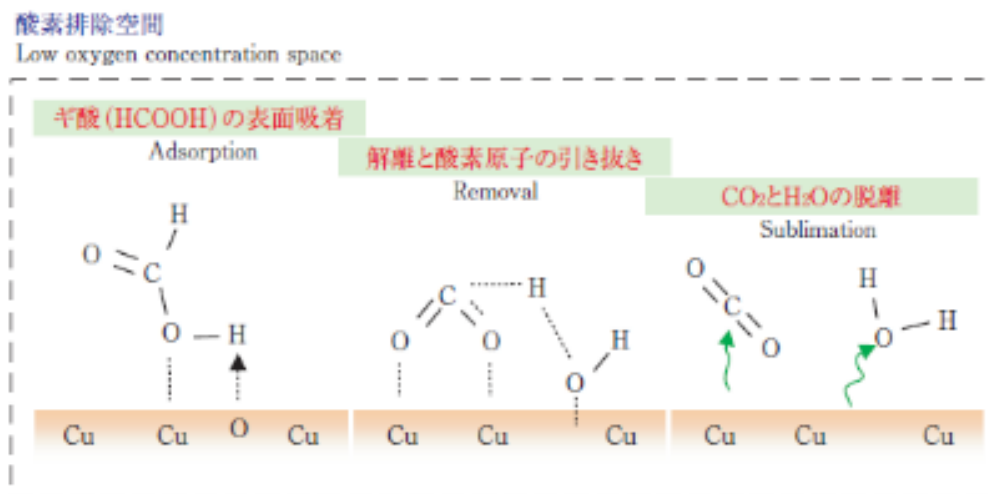


Fig.1.15 Basic principle of dry cleaning with formic acid  
(Source: H.Tateishi, EBARA Time Report, 218, 40, 2008<sup>15)</sup>)

さらに、 $N_2$  バブリングによりガス化したギ酸を、Pt 触媒を設置した加熱石英管を通過させた後に、銅板に照射する検討も行われている<sup>17)</sup>。石英管通過後のガスの GC 分析により、Pt 触媒がある場合は水素の発生が確認されており、Pt 触媒が無い場合は水素が検出されていない。また、Pt 触媒がある場合は、Pt 触媒が無い場合と比較して、還元効果が高い (Fig. 1.16)。このことから、Pt 触媒により、ギ酸ガスから水素ラジカルが発生し、銅酸化膜の還元を促進すると報告されている。

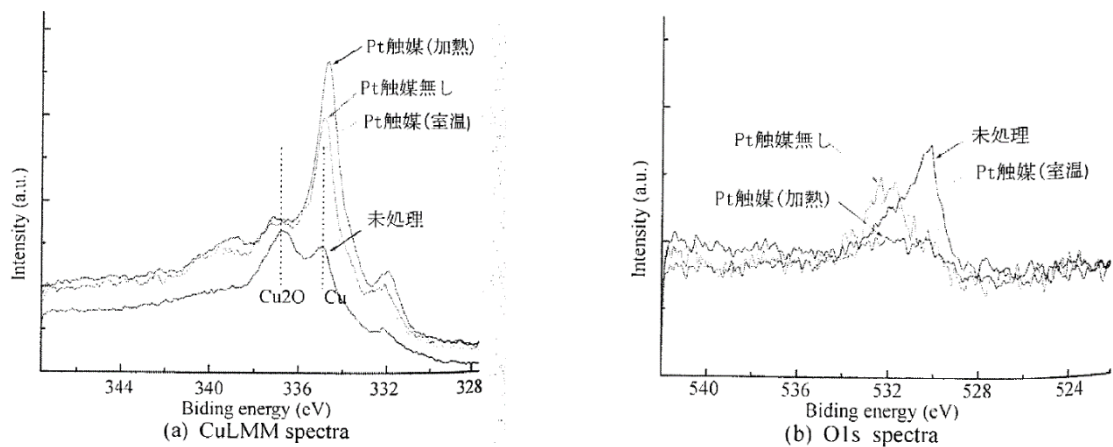


Fig.1.16 XPS analysis of copper surface with / without Pt catalyst  
(Source: M.Akaike, MES2018,2013.9 2D2-1<sup>17)</sup>)

## 1.4 ギ酸還元の優位性 -エリンガムダイアグラムによる考察-

1.2節で述べた各還元方法において、水素を用いたはんだ付け装置についてはすでに広く普及しており、また近年、ギ酸還元についても認知が進み、実用化され始めている。水素とギ酸を比較した場合、ギ酸のほうが低温から還元効果を発揮することが経験的に知られているが、ここでは水素およびギ酸の還元温度に関して、エリンガムダイアグラムを用いて議論する。

エリンガムダイアグラムとは、各温度における標準生成ギブズエネルギーをプロットしたグラフであり、このダイアグラムから、金属酸化物を金属に還元するために、どのような還元剤をどの温度で作用させればよいかを知ることができる。

ここで標準生成ギブズエネルギー  $\Delta G$  は、エンタルピー  $\Delta H$ 、熱力学温度  $T$ 、エントロピー  $S$  として、

$$\Delta G = \Delta H - TS$$

で定義される。

Fig. 1.17 に各物質のエンタルピー、エントロピーから求めた標準生成ギブズエネルギーを示す。この図において縦軸の下側、すなわちエネルギーが低いほど酸化し易いことから、水素を用いた場合、はんだ主成分である錫 (Sn) の酸化膜 ( $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ) に対しては、はんだ融点以下では還元反応が起こらないことが分かる。いっぽう、ギ酸の酸化反応ギブズエネルギーは、錫よりも低く、錫酸化膜に対する還元反応を、はんだ融点以下から実現できることが分かる。このことから、ギ酸は水素より低温で金属酸化膜を除去可能であり、これは水素還元に対する大きなメリットであると言える。

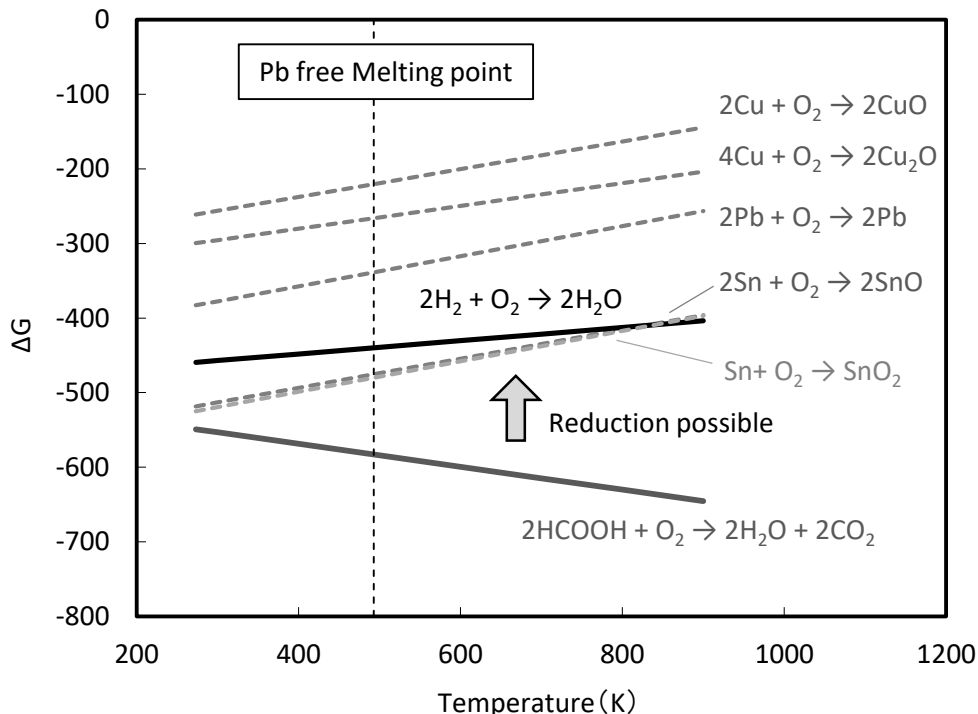


Fig.1.17 Ellingham diagram

## 1.5 本研究の目的

ここまで述べたように、はんだ接合部のボイド低減のためには、接合部材の酸化膜除去が必要であり、水素と比較して低温領域から還元可能なギ酸は有望な還元剤で、今後さらにギ酸を用いたはんだ付け工法の普及が進むと予想できる。

しかし、ギ酸を用いた工法は水素還元と比較して新しく、基礎的なメカニズム解明や実用上のデータ取得など不足している点が多い。還元メカニズムに関して言えば、先行研究では主に最表面の酸素除去の考察にとどまり、その後どのようにして還元が進行していくか、反応全体の律速段階はどこか、など詳細な報告事例が少ない。また昇温脱離ガス分析 (TPD)、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)、X線光電分光法 (XPS)、電子エネルギー損失分光法 (EELS)、走査型トンネル顕微鏡 (STM) といった分析を組み合わせる手法が多いが、高温の金属酸化膜にギ酸ガスを暴露するという実工程に近い条件での in-situ 分析の研究事例がほとんどない。このためギ酸に暴露した金属酸化膜が時間とともに、どのように減少していくかについての詳細は分かっていない。

また水素より低温で還元できるというギ酸のメリットを生かせる鉛フリーはんだの酸化膜除去については、多くはギ酸雰囲気での銅板上のはんだの濡れ性向上の評価にとどまり、酸化膜の還元データを示した研究事例がほとんどない。加えて、鉛フリーはんだの酸化膜と銅酸化膜の還元速度の比較や酸化膜の膜厚とはんだ濡れ性や接合部のボイドとの関係データの報告も少ない。

さらに実際のはんだリフロー工程においては、ウエハ上のバンプ形成などのケースを除いては、基板の上部にはんだ箔、チップなどが搭載されており、搭載部品の隙間に入り込んだギ酸により、表面の酸化膜を除去する必要がある。このようなケースを想定すると、表面に何も搭載されていない金属酸化膜の還元挙動だけでなく、部品間の隙間表面の還元挙動も把握する必要があるが、このような隙間の還元挙動についての先行研究はなされていない。

本研究では、上記に述べた不明点を明らかにすることを目的としている。具体的には、金属酸化膜の in-situ 分析として有効なエリプソメトリーの分析手法を用い、酸化膜のリアルタイム測定を中心に、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X線光電分光法 (XPS)、原子力間顕微鏡法 (AFM) といった各種分析手法を加えることで、ギ酸による銅酸化膜の還元反応における律速段階や還元メカニズム全体を考察した。また鉛フリーはんだの酸化膜についても、分析によって酸化膜の詳細を明らかにした上で、銅と同様にエリプソメトリーで還元過程をリアルタイム測定し、銅酸化膜との還元速度の比較や酸化膜の膜厚とはんだの濡れ性や接合部のボイド率との関係について調べた。さらには、市販のギ酸リフロー装置 (株式会社オリジン製「真空ソルダリングシステム VS1」) を用いて、部品間の隙間の還元挙動について、実験、シミュレーションの両面から検討した。

## 1.6 参考文献

- 1) N. Zhu:” Thermal impact of solder voids in the electronic packaging of power devices” , IEEE, pp. 22-29, 1999
- 2) 特許公報 本田技研 2011-155227
- 3) JIS C 61191-6 第6部 : BGA 及び LGA のはんだ接合部のボイド評価基準及び測定方法
- 4) 坂本 英次, 秦 昌平, 青木 久, 竹盛 英昭, 廣瀬 一弘, ” フラックスレス接続可能な低融点 Sn 系薄膜はんだの開発” , エレクトロニクス実装学会誌 14, 3, 179-188 (2011)
- 5) Yasushi SAWADA<sup>1</sup>, Noriyuki TAGUCHI and Kunihide TACHIBANA:” Reduction of Copper Oxide Thin Films with Hydrogen Plasma Generated by a Dielectric-Barrier Glow Discharge” , Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp. 6506-6511
- 6) Yasushi Sawaday, Hiroshi Tamaruz, Masuhiro Kogomax, Motoaki Kawasek and Kenji Hashimoto: ”The reduction of copper oxide thin films with hydrogen plasma generated by an atmospheric-pressure glow discharge” , J. Phys. D: Appl. Phys. 29 (1996) 2539-2544
- 7) Satomi Tajima, Shouichi Tsuchiya, Masashi Matsumori, Shigeki Nakausuka, and Takanori Ichiki:” Reduction of Copper Oxide Films by an Atmospheric-Pressure Inductively Coupled Plasma Microjet” , Transactions of Materials Research Society of Japan 35[3]621-625(2010)
- 8) E. Kondoh, M. Fukasawa:” Reduction of thin oxidized copper films using a hot-filament hydrogen radical source” J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 25, No3, 2007
- 9) Jose A. Rodriguez, Jae Y. Kim, Jonathan C. Hanson, Manuel Perez, and Anatoly I. Fre:” Reduction of CuO in H<sub>2</sub>: in situ time-resolved XRD studies” , Catalysis Letters Vol. 85, Nos. 3-4, February 2003
- 10) C. E. RANSLEY, M. Sc., Member, ”THE DIFFUSION OF OXYGEN IN COPPER” ”Journal of the Institute of Metals, Vol. 65, 1939
- 11) Xianqin Wang, Jonathan C. Hanson, Anatoly I. Frenkel, Jaw-Yong Kim, and Jose A. Rodriguez: ”Time-resolved Studies for the Mechanism of Reduction of Copper Oxides with Carbon Monoxide Complex Behavior of Lattice Oxygen and the Formation of Suboxides” , J. Phys. Chem. B 2004, 108, 13667-13673
- 12) Eli A. Goldstein, Reginald E. Mitchell ”Chemical kinetics of copper oxide reduction with carbon monoxide” , Proceedings of the Combustion Institute (2010)
- 13) Nobuya Miyoshi, Hiroyuki Kobayashi, Kazunori Shinoda, Masaru Kurihara, Tomoyuki Watanabe, Yutaka Kouzuma, Kenetsu Yokogawa, Satoshi Sakai, and Masaru Izawa:” Atomic layer etching of silicon nitride using infrared annealing for short desorption time of ammonium fluorosilicate” , 2017 Jpn. J. Appl. Phys. 56
- 14) 寺井弘和, 岡藤圭吾, 田中貴也, 橋本素知, 中野博彦, 辻理:” 減圧水蒸気プラズマによる酸化銅の還元” , 電気学会論文誌 E, Vol. 139 No. 7 pp. 157-162

- 15) 立石秀樹, 須崎明, 中田勉:” 半導体銅配線表面酸化膜の大気中除去装置の開発”, エバラ時報 No. 218
- 16) 瀧川幸雄:” ギ酸を用いた低温ドライクリーニング技術のCu Low-k 配線プロセスへの応用”, クリーンテクノロジー 2006.4 pp. 31-33
- 17) 赤池正剛, 楊文華, 須賀唯知:” プラチナ触媒を用いたギ酸ガスによる銅の直接接合” MES2018, 2013.9 2D2-1

## 第2章 ギ酸による銅酸化膜還元過程のリアルタイム測定と還元メカニズムの考察

### 2.1 緒言

はんだ接合部のボイド低減のためには、接合部材の酸化膜除去が必要であり、水素と比較して低温から還元可能なギ酸は有望な還元剤で、すでにギ酸を用いたはんだ付け装置が認知されつつある。

ギ酸による金属酸化膜の還元に関する研究については、これまでも報告事例がある。常温で銅表面にギ酸を吸着させ、昇温脱離ガス分析法 (TPD) により脱離する  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  を分析する研究が多くなされている<sup>1)~5)</sup>。これらの報告では、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR), X線光電分光法 (XPS), 電子エネルギー損失分光法 (EELS), 走査型トンネル顕微鏡 (STM) などの表面分析手法により、温度に依存したギ酸の吸着や脱離といった反応機構の解明を試みており、銅表面でギ酸から乖離した水素によって表面酸素が除去される可能性が示されている。また、銅上のギ酸の吸着、分解機構については、密度関数理論による検討もなされており、ここでも水素の乖離が議論されている<sup>6)</sup>。

さらに銅以外の金属では、Ni 上でのギ酸の分解過程の研究事例や<sup>7)</sup>、燃料電池分野においては、Pd, Pt といった高い触媒効果を持つ金属でのギ酸の電気化学的酸化についての議論がなされている<sup>8)~11)</sup>。

また近年、ギ酸を Pt に暴露することで生成した水素ラジカルによって、銅表面を還元し、銅-銅を直接接合する研究報告もあり、Pt を用いることで銅-銅界面の電気抵抗が下がるとともに接合強度が増すことが報告されている<sup>12)~14)</sup>。

これらの先行研究においては、主に最表面の酸素除去の考察にとどまり、その後どのようにして還元が進行していくか、反応全体の律速段階はどこか、など詳細な研究報告が少ない。また昇温脱離ガス分析 (TPD), フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR), X線光電分光法 (XPS), 電子エネルギー損失分光法 (EELS), 走査型トンネル顕微鏡 (STM) といった分析を組み合わせる手法が多いが、高温の金属酸化膜にギ酸を暴露するという実工程に近い in-situ 分析の研究事例がほとんどない。このためギ酸に暴露した金属酸化膜が時間とともに、どのように減少していくかについての詳細なデータがなく、還元メカニズムは未だに不明な点が多い。

本章では、エリプソメトリーによるリアルタイム測定を中心とし、各種分析手法を加えて、ギ酸による銅酸化膜の還元反応における律速段階や還元メカニズム全体を考察した。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 使用材料

酸化膜測定用の試料には銅板（純度： $>99.96\%$ ，サイズ： $20\times 20\times 2\text{mm}$ ）を用いており，加工時の防錆剤，加工油については，浸漬，超音波による脱脂洗浄（1-ブロモプロパン使用）により完全に除去している。また，EELS 分析用の標準試料として（株）高純度化学研究所製の  $\text{CuO}$ （粉末，ca.  $1\ \mu\text{m}$ ，純度  $99.9\%$ ），および  $\text{Cu}_2\text{O}$ （粉末，ca.  $3\ \mu\text{m}$ ，純度  $99\%$ ）を準備した。

還元剤には，ギ酸（関東化学製，特級，ギ酸含有量： $>98\%$ ）を使用しており， $\text{N}_2$  ガスは純度  $99.99\%$  の  $\text{N}_2$  ボンベにて供給した。銅の酸化膜の形成にはドライエアー（露点： $-15^\circ\text{C}$ ）を用いており，その主な組成は， $\text{N}_2$ ：約  $78\%$ ， $\text{O}_2$ ：約  $21\%$  である。

### 2.2.2 エリプソメトリーによる金属酸化膜の in-situ 分析

本研究で用いたエリプソメトリーについて説明する。エリプソメトリーは既知の偏光状態の入射光がサンプル表面で反射する際，試料との相互作用によって変化する偏光状態を波長ごとに観測することで，表面薄膜の膜厚や光学定数などの物理量を測定する技術である。この分析手法を用いる装置をエリプソメーターという。

白色光を直線偏光にして斜めからサンプルに照射すると，その反射光は一般に楕円偏光に変化する。エリプソメトリーはサンプルの構造を反映した偏光状態の変化を，光の波長ごとに検出する（Fig. 2.1）。入射光と反射光の偏光状態の変化は，振幅比  $\tan\Psi$  と位相差  $\Delta$  として表され， $\Psi$  と  $\Delta$  がエリプソメーターの測定データとして得られる。 $\Psi$ ， $\Delta$  の値は波長（ $\lambda$ ），入射角度（ $\phi$ ），膜厚（ $d$ ），屈折率（ $n$ ），消衰係数（ $k$ ）等のパラメータに依存する。薄膜の  $d$ ， $n$ ， $k$  を求める際はサンプルの  $n$ ， $k$  と各層の  $d$ ， $n$ ， $k$  を仮定し，光学モデルを作成してシミュレーションにより  $\Psi$ ， $\Delta$  を求め，最小二乗法によって得られたシミュレーションデータ（ $\Psi_c$ ， $\Delta_c$ ）を測定データ（ $\Psi_E$ ， $\Delta_E$ ）にフィッティングさせることにより， $d$ ， $n$ ， $k$  が得られる（Fig. 2.2）。

また，エリプソメトリーの測定時間は数秒程度であり，連続的に測定することで，表面薄膜の物理量の変化をリアルタイムに測定することができる。これまでリアルタイムに変化する表面状態の変化をエリプソメーターで解析した研究が報告されている<sup>15)~18)</sup>。



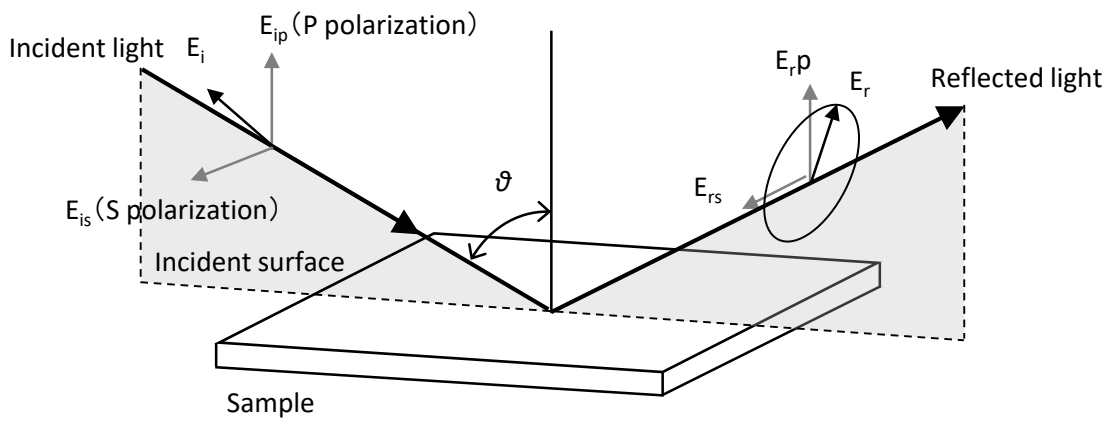


Fig.2.1 Overview of ellipsometry measurements

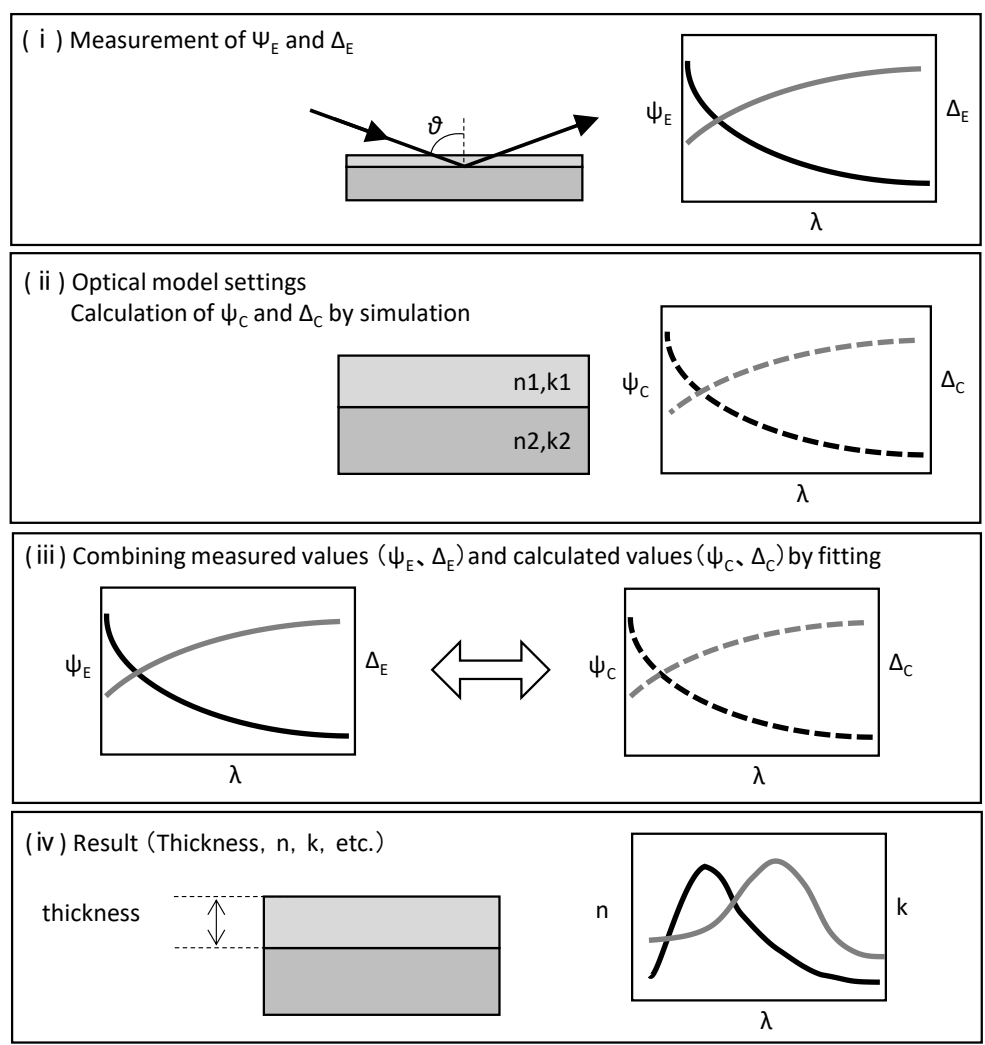


Fig.2.2 Ellipsometry data analysis flowchart

### 2.2.3 エリプソメトリーの光学モデル

本研究では高速分光エリプソメーター（J. A. Woollam 社製，M-2000）を用い，銅酸化膜の膜厚変化をリアルタイム計測した。測定光の波長範囲は 400nm-1000nm，入射角  $\theta$  は  $70^\circ$ ，リアルタイム計測時のデータ取得間隔は，酸化膜の膜厚変化を十分確認できる 0.5~1s とした。また，エリプソメーターで設定した光学モデルは Fig. 2.3 に示すように，「銅/酸化銅/エア」の層構成とし，銅，酸化銅の光学定数は文献値<sup>19), 20)</sup>を用いた。なお，酸化銅については， $\text{Cu}_2\text{O}$  と設定しており，これについては 2.3.3 項で後述する。

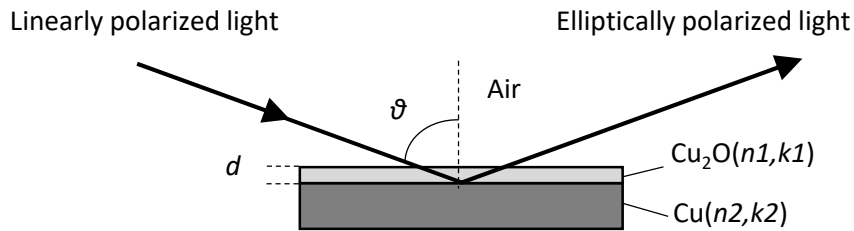


Fig.2.3 Optical layout of the Ellipsometer

### 2.2.4 実験装置

実験の装置構成を Fig. 2.4 に示す。エリプソメーターの光源と検出器の間に独自に製作した真空チャンバー（内部容積 170ml）を設置し，入射光と反射光はチャンバーに設けた石英のガラス窓を通過する。石英ガラス窓は水平方向に対して， $70^\circ$  傾いた状態で設置されているため，測定光は石英ガラス窓に対して垂直に入射，反射する。このため，石英窓を通過しても測定光の屈折は生じず，石英窓の設置は測定データに影響しない。

銅板はヒーター内蔵のステージ上に設置し，チャンバーにはギ酸ガス， $\text{N}_2$  およびドライエア供給用のポートとガス排気用ポートを設け，ガス排気ポートは真空ポンプに接続している。また，ギ酸ガスの分圧測定のため，ガスサンプリングポートを設け，内部圧力モニタリング用の真空計も備えている。ギ酸ガスは加圧タンク内の液状のギ酸を  $\text{N}_2$  ガスでバブリングすることで供給できる。加圧タンクにはヒーターを設置しており，タンクを加熱することでギ酸分圧をコントロールできる。このような構成にすることで，チャンバー内の雰囲気ガスと圧力，銅板の温度を制御しながら，酸化膜の膜厚をリアルタイムに測定することが可能である。

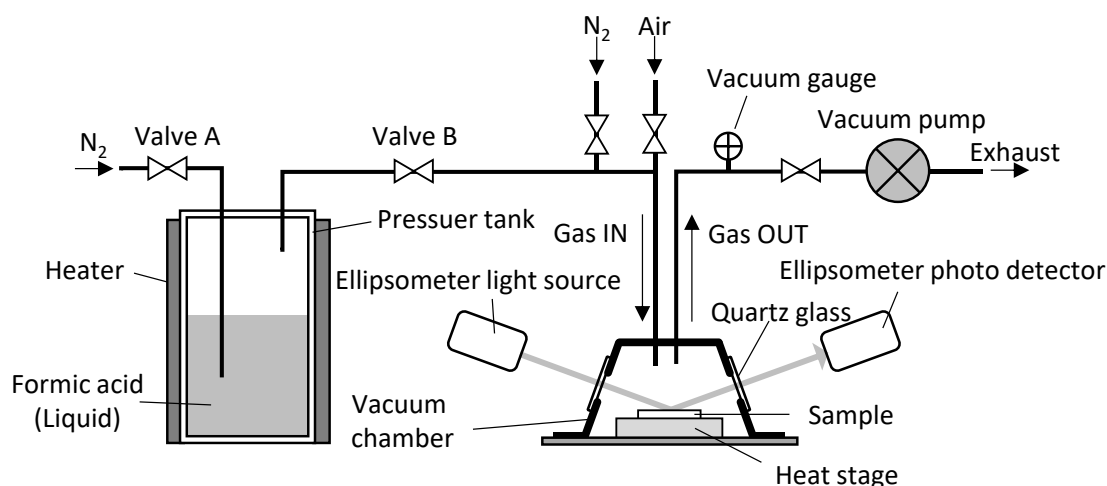


Fig.2.4 Schematic view of the experimental equipment

## 2.2.5 銅酸化膜の形成および分析

銅の自然酸化膜、熱酸化膜のギ酸による還元過程を調べる上で、まず前項で述べた実験装置 (Fig. 2.4) を用い、所定膜厚の熱酸化膜を形成した。以下に、その形成手順を記載する。なお、銅板は、加工、脱脂洗浄から6ヶ月以上空気中で保管したものをを用いているため、初期的に自然酸化膜が形成されている。

### 2.2.5.1 熱酸化膜の形成手順

- (1) 銅板の表面をバフ研磨することで自然酸化膜を除去し、その後、直ちにエリプソメーターに設置した真空チャンバー内のヒートステージに搭載する。
- (2) チャンバー内を減圧状態で、銅板温度を 200°C まで昇温する。
- (3) 温度安定後、ドライエアーを大気圧まで導入し、エリプソメーターで酸化膜の膜厚をモニタリングしながら所定膜厚まで熱酸化膜を成長させる。
- (4) 真空引きによりドライエアーを排気して、チャンバー内を減圧状態にすることで酸化膜の成長を停止させ、銅板を常温まで冷却した後にチャンバーから取り出す。

上記手順 (3), (4) において、ドライエアーを導入してから減圧するまでの時間を 30s ~ 120s の範囲で変更することで、熱酸化膜の膜厚を変化させたサンプルを作製した。また作製した熱酸化膜形成銅板および初期的に自然酸化膜が形成された銅板について、TEM 観察 (日本電子製電界放出型透過電子顕微鏡 JEM-2010F), TEM-EDX 分析 (日本電子製エネルギー分散型 X 線分析装置 JED-2300T, ビーム径:  $\phi$  約 1.0nm) および TEM-EELS 分析 (Gatan 製 863GIF Tridiem, ビーム径:  $\phi$  約 1.0nm) を行った。なお、観察用試料の作製にあたっては、試料最表面を保護するため、真空蒸着装置にてカーボン膜を、また FIB 加工装置にてタングステン膜をコーティングした。そして FIB マイクロサンプリング法にて試料を摘出し、FIB 加工により薄片化した。

## 2.2.6 ギ酸による銅酸化膜の還元手順

自然酸化膜、および熱酸化膜を形成した銅板を用い、ギ酸による酸化膜の還元速度を調べた。まずは、導入したギ酸分圧の測定手順から説明する。

### 2.2.6.1 ギ酸分圧の測定

チャンバー内に導入したギ酸の分圧はガスクロマトグラフ(島津製作所製 GC-2014)により測定した。カラムにはパックドカラム Thermon1000 を用い、検出器は熱伝導度型検出器(TCD: Thermal Conductivity Detector)を使用し、カラム温度は150℃、検出器は200℃に設定した。またキャリアガスとして、アルゴンをボンベから供給した。測定手順を Fig. 2.5 とともに以下に記載する。

#### (a) 検量線の作成

- (1) 容積 100ml のガラス瓶にギ酸の液体を約 50ml 投入し、さらにガラス瓶を水の入ったプラスチック容器に入れる。プラスチック容器は、ホットプレートに載せて加熱でき、また冷蔵庫に入れることで冷却できる。また、ギ酸の入ったガラス瓶には熱電対が取り付けられている。
- (2) ガラス瓶を特定温度に制御し、各ガラス瓶の蓋に開けた  $\phi 1\text{mm}$  の穴からガスタイトシリンジを導入し、液面近傍のヘッドスペースガス(Air/ギ酸)を採取し、直ちにガスクロマトグラフに注入する。この際、ガスタイトシリンジはあらかじめ恒温槽で100℃に加熱しておき、シリンジ壁面へのギ酸の吸着を防止している。また、液面近傍のヘッドスペースガスは、飽和蒸気圧に達しているものと想定する。
- (3) ガスクロマトグラフの測定結果から、ギ酸のピーク面積を読み取り、それをガラス瓶温度でのギ酸飽和蒸気圧に対するピーク面積とする。
- (4) ガラス瓶の温度を10℃～45℃の範囲で制御して、同様の手順を繰り返すことで、ギ酸分圧(飽和蒸気圧)とピーク面積の検量線を作成する。

#### (b) チャンバー内ギ酸分圧の測定

- (1) 液体状態のギ酸が入っている加圧タンクのチャンバー側バルブ B を閉じた状態で、バルブ A を開き加圧タンクに  $\text{N}_2$  ガスを供給してタンク内をあらかじめ陽圧にしておく。
- (2) バルブ A, B を閉じた状態で加圧タンクの外部壁面を25℃に制御し、十分な時間放置する。この際、タンク内ヘッドスペースガスは、 $\text{N}_2$ /ギ酸の混合ガスとなっている。またあらかじめチャンバーは真空引きにより減圧状態にしておく。
- (3) バルブ B を開き、減圧状態のチャンバーと加圧タンク間を解放することで、圧力差によってチャンバー圧力が大気圧となるまで加圧タンクのヘッドスペースガス( $\text{N}_2$ /ギ酸)を投入する。
- (4) ガスサンプリングポートから、あらかじめ100℃に加熱したガスタイトシリンジを投入し、ガスをサンプルリングし、直ちにガスクロマトグラフに導入する。

- (5) ガスクロマトグラフの測定結果から、ギ酸のピーク面積を読み取り、検量線より導入したギ酸分圧を換算する。
- (6) 加圧タンクの外部壁面を 40°C および 50°C に制御して上記手順を繰り返すことで、各制御温度でのギ酸分圧を測定する。

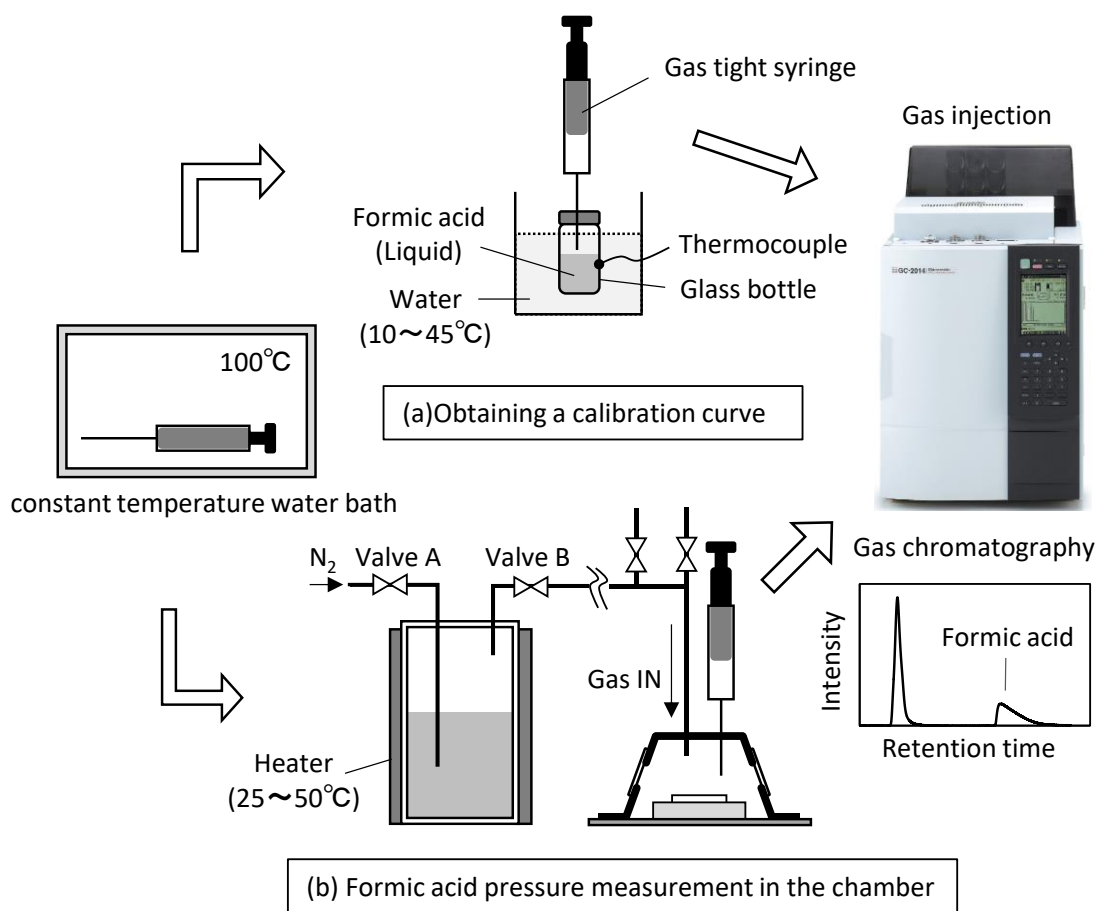


Fig.2.5 Formic acid pressure measurement procedure

### 2.2.6.2 酸化膜の還元手順

2.2.4 項で述べた実験装置 (Fig. 2.4) を用い、ギ酸による酸化膜の還元速度を測定した。以下に測定手順を示す。

- (1) 液体状態のギ酸が入っている加圧タンクのチャンバー側バルブ B を閉じた状態で、バルブ A を開き加圧タンクに  $N_2$  ガスを供給してタンク内をあらかじめ陽圧にしておく。
- (2) バルブ A, B を閉じた状態で加圧タンクの外部壁面を  $25^\circ\text{C}$  に制御し、十分な時間放置する。この際、タンク内ヘッドスペースガスは、 $N_2$ /ギ酸の混合ガスとなっている。
- (3) 自然酸化膜が形成されている銅板、または 2.2.5.1 項で示した手順にて熱酸化膜 (酸化時間 120s, 膜厚 14~15nm) を形成した銅板をヒートステージ上に設置し、チャンバー内を減圧状態で銅板温度を  $150\sim 200^\circ\text{C}$  に昇温する。
- (4) 銅板の温度安定後、酸化膜の膜厚をリアルタイムで測定した状態で、加圧タンク-チャンバー間バルブ B を開いてタンクのヘッドスペースガス ( $N_2$ /ギ酸) を圧力差により大気圧までチャンバーに導入する。なお、この際のガス導入時間は 1s 以下である。
- (5) チャンバー圧力が大気圧に到達後は、バルブ B を閉じてガス供給を停止し、銅酸化膜が除去されるまで、その圧力で保持する。この間も酸化膜のリアルタイム測定は継続する。
- (6) 酸化膜が除去された後にチャンバー内ガスを排気し、銅板を常温まで冷却した後にチャンバーから取り出す。
- (7) 上記手順において、銅板温度  $150^\circ\text{C}$  の条件については、加圧タンクの外部壁面を  $40^\circ\text{C}$  および  $50^\circ\text{C}$  に制御した条件でもデータ取得を行う。銅板温度  $180^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  の条件については、加圧タンク  $25^\circ\text{C}$  の条件のみデータ取得する。

### 2.2.6.3 還元を途中で停止したサンプルの分析

2.2.6.2 項の手順でギ酸により熱酸化膜 (膜厚 14~15nm) を除去する工程において、酸化膜を 10nm 程度まで還元 (銅板温度  $200^\circ\text{C}$ ) した段階でギ酸を排気し、還元を途中で停止したサンプルを作製し、断面を TEM 観察 (日本電子製電界放出形透過電子顕微鏡 JEM-ARM200F) した。本分析においては、サンプル作製後に直ちに真空封止し、同日の内に分析機関に持ち込んだ。観察用試料の作成にあたっては、試料最表面を保護するため、真空蒸着装置にてカーボン膜を蒸着し、その後、FIB 加工装置にて C デポジションにて追加保護した。さらに FIB マイクロサンプリング法にて試料を摘出し、FIB 加工により薄片化した。

### 2.2.7 酸化，還元前後の銅板表面の AFM 分析

酸化，還元前後の銅板表面について，AFM（原子間力顕微鏡，ブルカー・エイエックスエス社製 NanoScope V / Dimension Icon）にて，表面凹凸状態を観察した。観察サンプルの作製条件を以下に示す。

- (a) 表面をバフ研磨した後に 1 か月以上放置し，自然酸化膜を形成した銅板
- (b) (a) の自然酸化膜をギ酸により完全に除去した銅板
- (c) 表面をバフ研磨した後に大気中で 200°C に加熱し，熱酸化膜を約 15nm 形成した銅板
- (d) (c) の熱酸化膜をギ酸により完全に除去した銅板

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 熱酸化膜の形成

2.2.5.1 項で示した手順による熱酸化膜形成時の銅酸化膜のエリプソメーター測定結果を Fig. 2.6 に示す。ドライエア導入直後から酸化膜が成長し、ドライエア排気後の減圧状態では熱酸化膜の成長が停止することを確認した。Fig. 2.6 では約 15nm まで熱酸化膜を形成しているが、同様の手法で酸化時間を変更し、2.5nm~15nm の熱酸化膜を形成した。

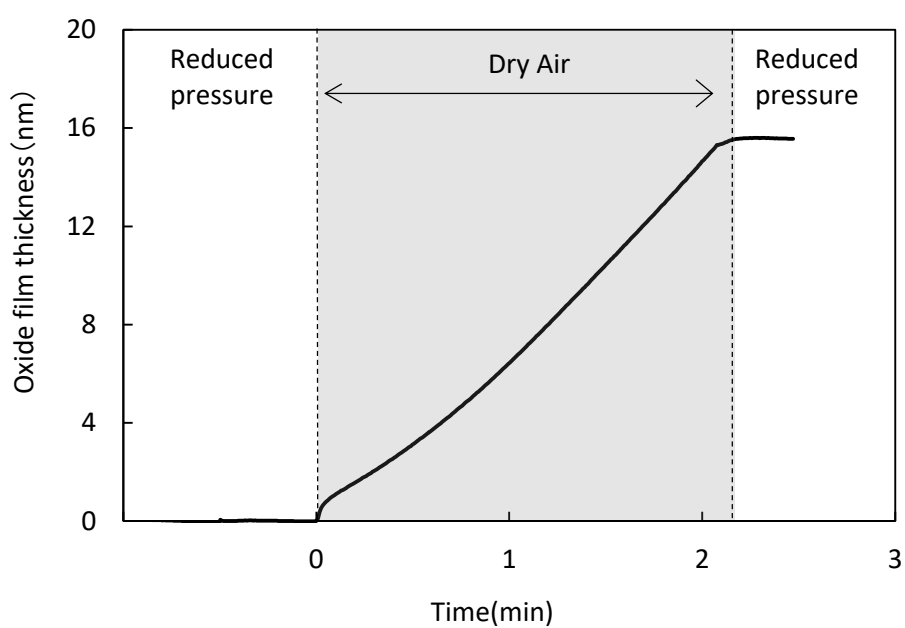


Fig.2.6 Formation of thermal oxide film



### 2.3.2 TEMによる酸化膜の膜厚測定

自然酸化膜, 熱酸化膜が形成された銅板のTEM断面写真をFig. 2.7, Fig. 2.8に示す。熱酸化膜については, Fig. 2.8の上からエア-導入時間 (i) 30s, (ii) 60s, (iii) 120sの条件で作製したものである。また, 自然酸化膜, 熱酸化膜ともに左側低倍率 ((a)  $\times 40K$ ) の写真では下から銅板, カーボン膜 (保護膜), タングステン膜 (保護膜) となっている。さらに, 右側高倍率 ((b)  $\times 5M$ ) の写真から銅板上のコントラストの異なる部分を銅酸化膜として, その膜厚を測定すると, 自然酸化膜では 4.0nm, 熱酸化膜では 3.5nm/7.3nm/14.2nmであった。

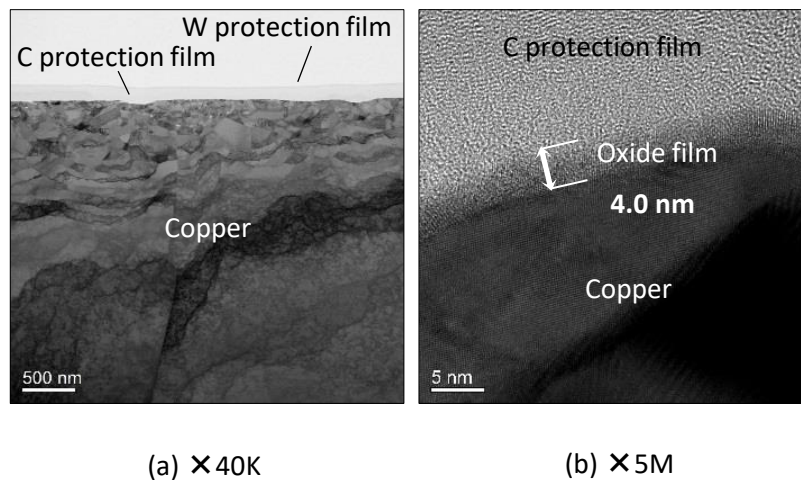
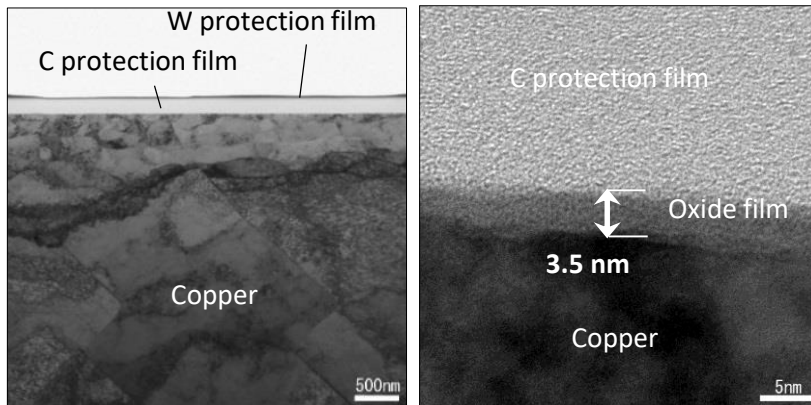
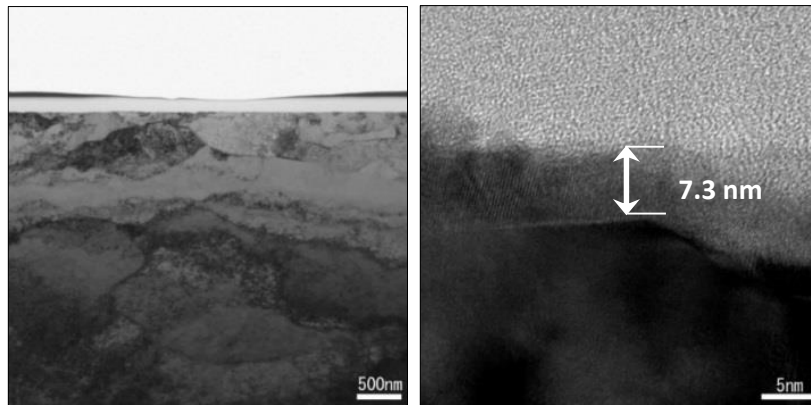


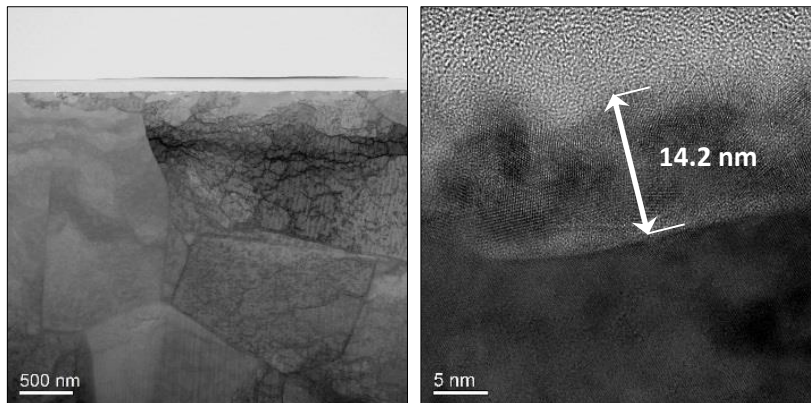
Fig.2.7 TME image of native oxide film cross section



( i ) Oxidation time : 30s



( ii ) Oxidation time : 60s



( iii ) Oxidation time : 120s

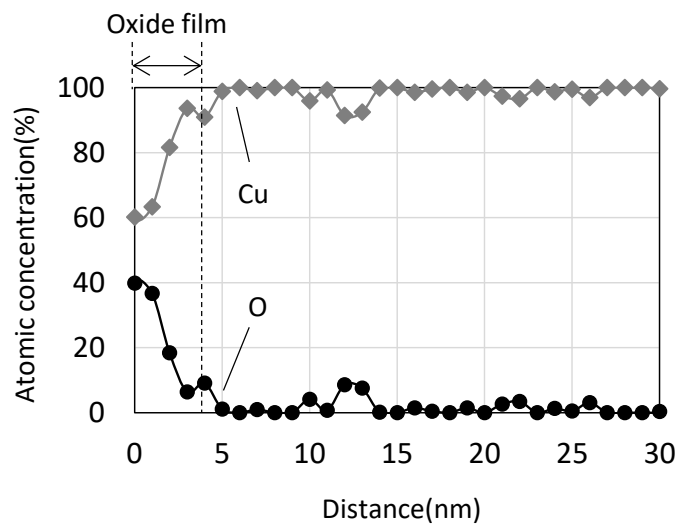
(a)  $\times 40K$

(b)  $\times 5M$

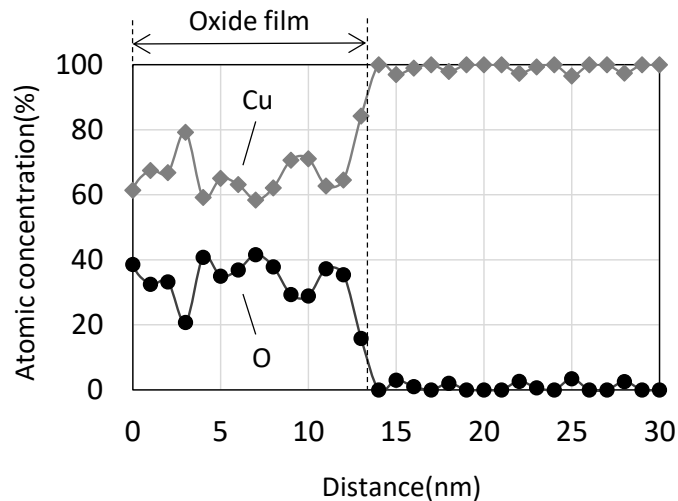
Fig.2.8 TME image of thermal oxide film cross section  
Oxidation time ( i ) 30s, ( ii ) 60s, ( iii ) 120s

### 2.3.3 TEM-EDX, TEM-EELS による酸化膜の断面分析

Fig. 2.7 および Fig. 2.8(iii) の自然酸化膜および熱酸化膜（酸化時間 120s）が形成された銅板の TEM 断面の膜厚測定部を EDX ライン分析することで、銅と酸素の組成比を調べた (Fig. 2.9)。Fig. 2.9(a)においては、4nm 程度の領域で酸素が存在しており、Fig. 2.9(b)では 14nm 程度の領域で酸素が存在している。いずれの銅板においても、この領域が酸化膜であると考えることができ、その膜厚は先に示した TEM 断面写真のコントラスト差による測長結果とほぼ一致している。さらに酸素の濃度分布についてさらに注目すると、自然酸化膜については、表面から 1nm 程度のみ酸素濃度が 40%程度で、その後減少しているのに対して、熱酸化膜は 12nm 程度の領域まで酸素濃度が 30~40%で一定であり、銅/酸化膜界面では自然酸化膜と同様に酸素濃度が減少している。



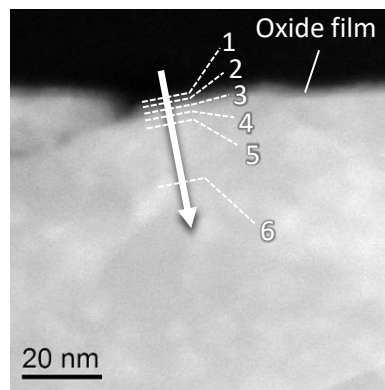
(a) Native oxide film cross section



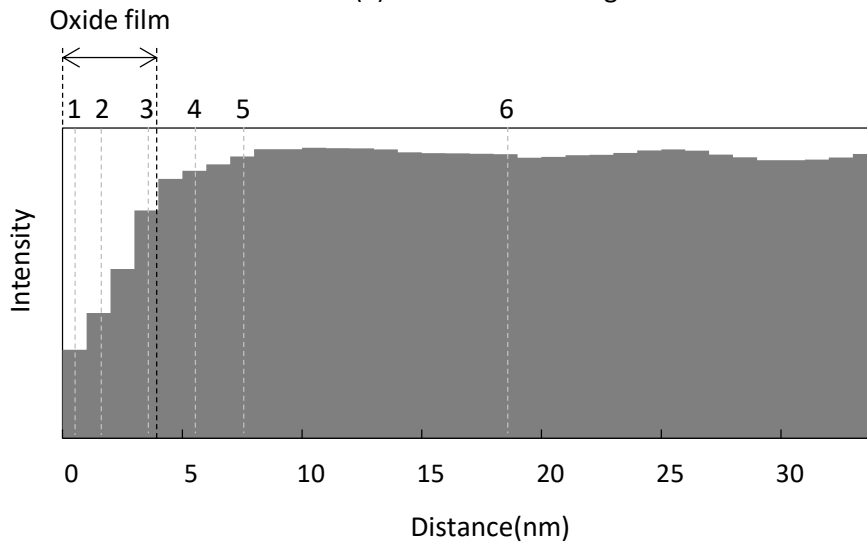
(b) Thermal oxide film cross section

Fig.2.9 EDX line profile of oxide film cross section

また同一断面の STEM-HAADF 像と測定ラインのコントラスト強度を Fig. 2.10 (自然酸化膜), Fig. 2.11 (熱酸化膜) に示す。STEM-HAADF 像のコントラストは、おおよそ平均原子量を反映しているため、今回の試料は銅と酸素のみであると考え、ラインコントラストは銅 (酸素) の濃度分布とみなせる。Fig. 2.10(b), Fig. 2.11(b) のラインコントラストから、自然酸化膜は約 4nm, 熱酸化膜は約 14nm である。また銅の濃度分布 (酸素濃度分布) の傾向も、自然酸化膜については、EDX ライン分析の結果と一致しており、熱酸化膜についても、コントラスト強度では気相/酸化膜界面での減少が確認されたものの、10nm 以上の領域でコントラスト強度がほぼ横ばいであり、EDX ライン分析の結果とほぼ一致している。

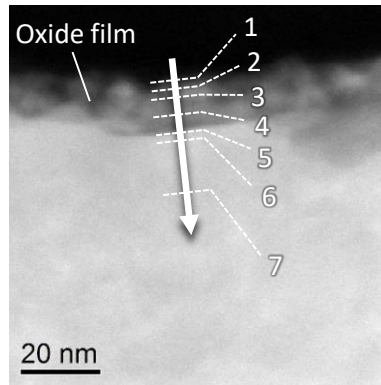


(a) STEM-HAADF Image

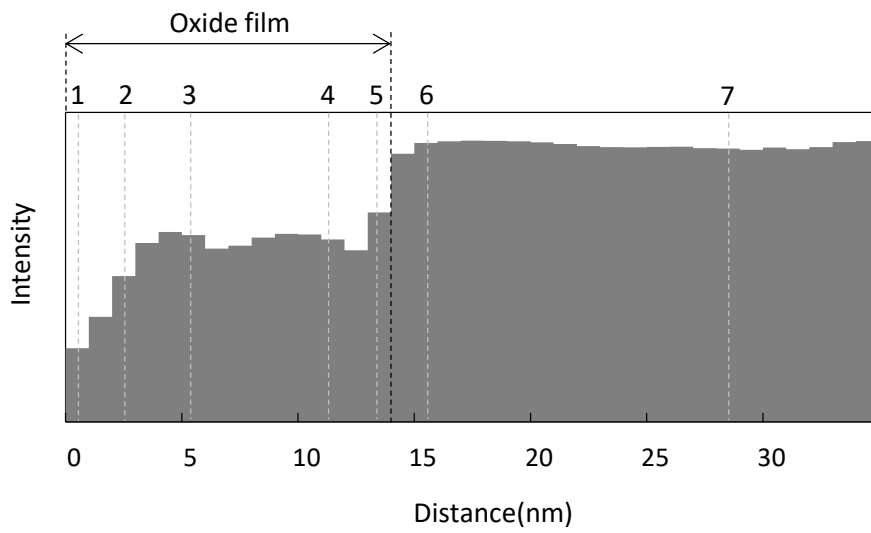


(b) Line contrast

Fig.2.10 Native oxide film cross section



(a) STEM-HAADF Image



(b) Line contrast

Fig.2.11 Thermal oxide film cross section

さらに酸化膜の酸化数を確認するため、EELS 分析を行った。まず標準試料である CuO, Cu<sub>2</sub>O の EELS 分析結果を Fig. 2. 12 に示す。Fig. 2. 12 (a) O-K edge のスペクトルから、CuO では 529eV 付近と 533eV 付近にピークが確認でき、Cu<sub>2</sub>O では 532eV 付近にピークがある。また Fig. 2. 12 (b) Cu-L edge スペクトルでは CuO は 927eV 付近と 947eV 付近に 2 つのピークがあり、Cu<sub>2</sub>O では 930eV 付近と 950eV 付近に 2 つのピークが確認できる。

次に今回形成した銅酸化膜について、先に示した TEM 断面と同一面の EELS 分析結果を Fig. 2. 13 (自然酸化膜), Fig. 2. 14 (熱酸化膜) に示す。分析箇所は Fig. 2. 10 の 1~6, Fig. 2. 11 の 1~7 に対応する。Fig. 2. 13 (a) の O-K edge のスペクトルから、酸化膜と考えている 1~3 の領域で 532eV 付近にピークが検出されていることを確認した。ただし、2, 3 のスペクトルは標準試料の Cu<sub>2</sub>O のスペクトルにほぼ一致しているが、1 については CuO のピーク形状にも近く、最表面のみ CuO の存在を示唆している。一方、Fig. 2. 13 (b) Cu-L edge では 1~3 において、930eV, 950eV 付近に内部の金属 Cu (4~6) とは形状が異なるピークが確認でき、このピークは標準試料の Cu<sub>2</sub>O と一致している。このことから自然酸化膜では、最表面のみわずかに CuO が形成されているものの、大部分は Cu<sub>2</sub>O であると考ええる。

また熱酸化膜について、Fig. 2. 14 (a) O-K edge のスペクトルでは、1~5 の領域で酸素を示すピークが検出されている。ここでも表面近傍 (1, 2) では CuO に近いピークも検出されており、3, 4 の領域では Cu<sub>2</sub>O のピークとほぼ一致している。5 の領域でピークが高エネルギー側に少しシフトしているが、この理由については今後の検討が必要である。Fig. 2. 14 (b) Cu-L edge の同箇所 (1~5) においては、自然酸化膜と同じく Cu<sub>2</sub>O を示すピークが存在している。このことから、熱酸化膜についても、最表面にはわずかに CuO が存在しているものの、主には Cu<sub>2</sub>O が形成されていると考える。

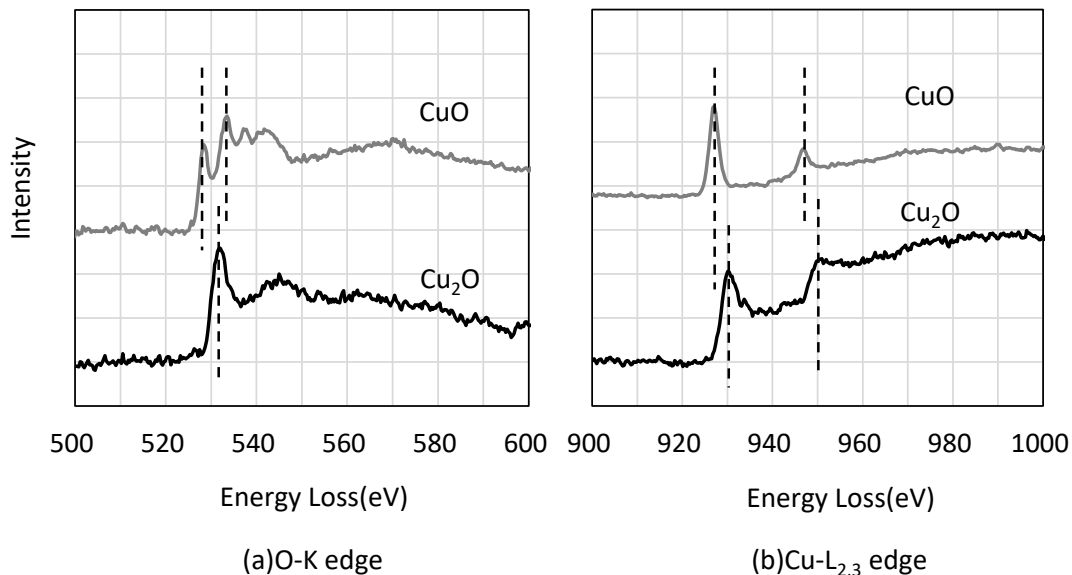


Fig.2.12 EELS analysis of Cu<sub>2</sub>O, CuO

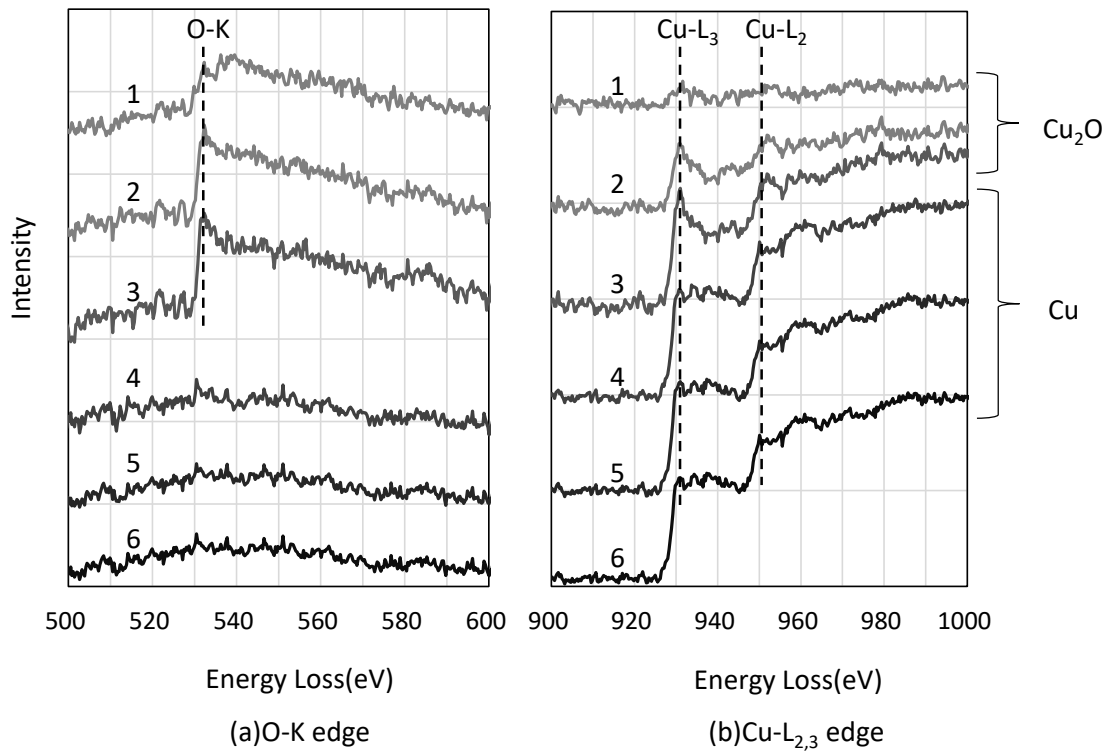


Fig.2.13 EELS analysis of native oxide film cross section

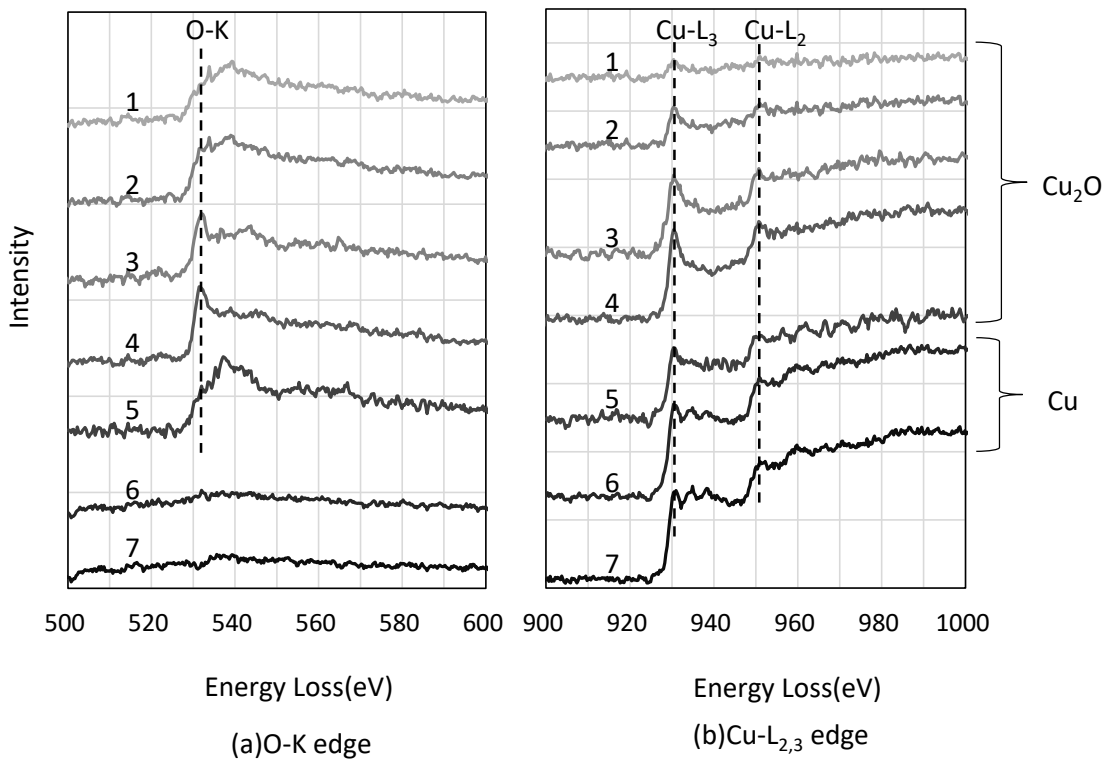


Fig.2.14 EELS analysis of thermal oxide film cross section

これまでの TEM-EDX 分析, STEM-HAADF 像, EELS 分析の結果を合わせて考えると, 今回の自然酸化膜, 熱酸化膜は, 概ね以下のような構造であると考えられる。

- 自然酸化膜, 熱酸化膜ともに最表面にのみわずかに CuO が存在しているが, 大部分は Cu<sub>2</sub>O が形成されている。
- 自然酸化膜については, 銅板表面から 1nm 程度のみ O : Cu の組成比が 40%程度であるため, 微量の CuO とほぼ一様な Cu<sub>2</sub>O が形成されており, Cu<sub>2</sub>O/Cu 界面では Cu<sub>2</sub>O の割合が減っている。
- 熱酸化膜についても, 最表面では微量の CuO の存在がするが大部分は Cu<sub>2</sub>O であり, その分布は表面から 12nm 程度は均一な Cu<sub>2</sub>O が形成されており, Cu<sub>2</sub>O/Cu 界面においては, 自然酸化膜と同様に Cu<sub>2</sub>O の割合が減少している。

#### 2.3.4 TEM およびエリプソメーターによる測定膜厚の相関

酸化時間を変更して作製した種々の膜厚の銅酸化膜について, TEM 画像のコントラスト差からの膜厚測定結果を縦軸に, エリプソメーターでの測定結果を横軸にプロットした結果を Fig. 2.15 に示す。両者の測定結果は概ね一致している。

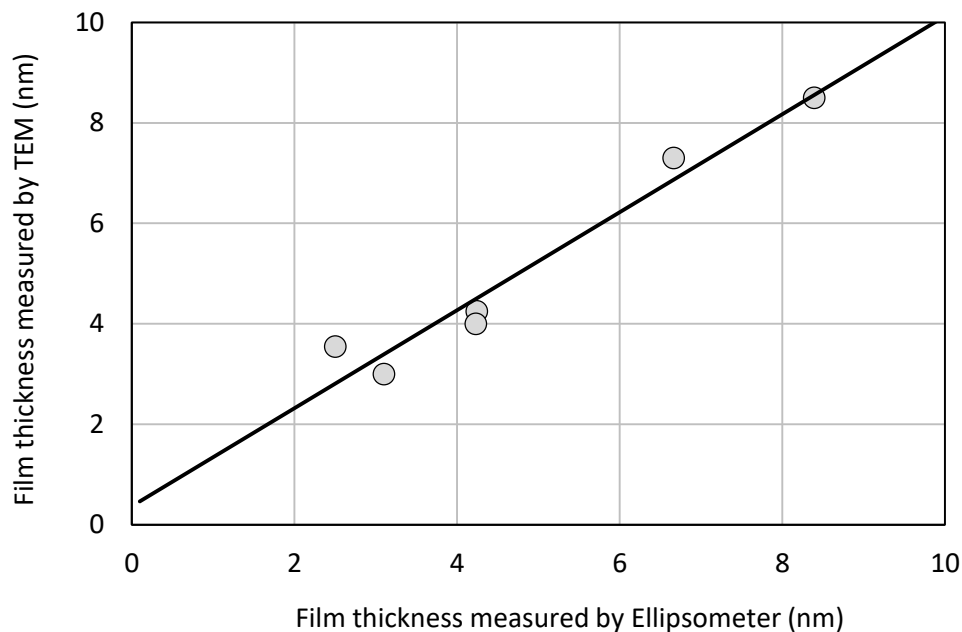


Fig.2.15 Thickness interrelationship between with TEM and with Ellipsometer



### 2.3.5 エリプソメーターにおける雰囲気ガスの影響

2.2.3 項で示したようにエリプソメーターでの光学モデルは、「銅/酸化銅/エア」  
と設定しているが、実際の測定時のチャンバー内雰囲気ガスは、エアだけでなく真空、  
ギ酸と変化する。このためこれら雰囲気ガスの違いがエリプソメーターの測定値に及ぼ  
す影響について調べた。

Fig. 2.16 にチャンバー内の雰囲気ガスをエア、真空、ギ酸ガスとした場合につい  
て、膜厚の異なる銅酸化膜 (3nm/5nm/7nm/10nm) の膜厚データをプロットした結果を示  
す (横軸：エア雰囲気, 縦軸：真空, ギ酸ガス雰囲気)。なお、本測定において銅板  
は加熱せず常温としており、チャンバー雰囲気がギ酸ガスであっても還元は進まない。  
Fig. 2.16 からいずれの雰囲気ガスであっても、酸化膜の測定値は変わらないことを確  
認した。

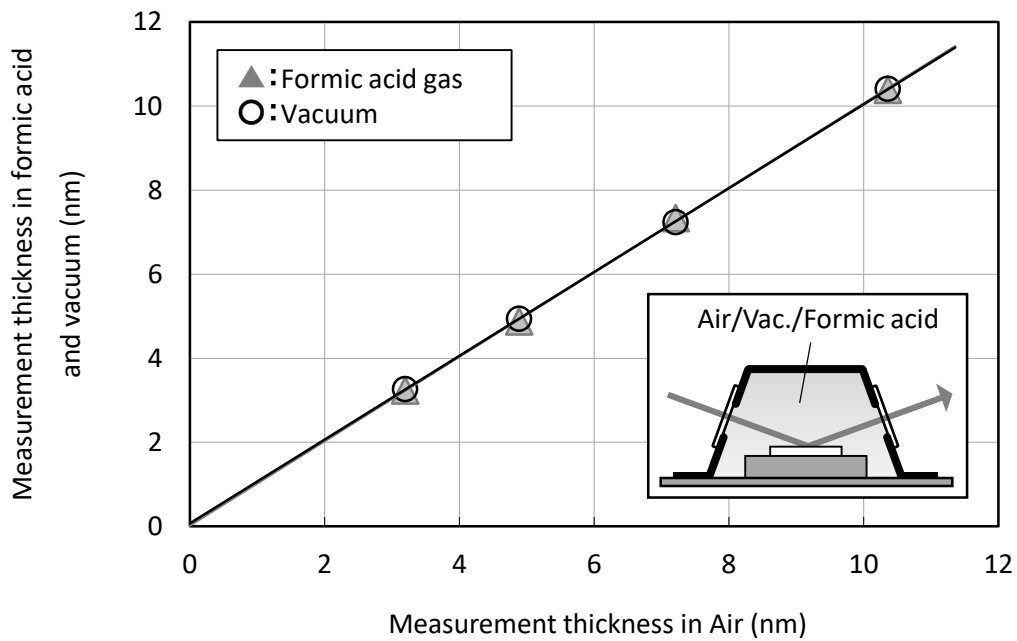


Fig.2.16 Atmosphere effect on measurement thickness

## 2.3.6 ギ酸による銅酸化膜の還元

### 2.3.6.1 ギ酸分圧

2.2.6.1 項に記載の手順で測定したギ酸分圧の結果を述べる。Fig. 2.17 に Air/ギ酸の混合ガスを注入した際のガスクロマトグラムの一例を示す。1min 前後のピークは Air を示し、4min 前後のピークがギ酸を示す。またガラス瓶の温度から換算したギ酸の想定分圧（飽和蒸気圧）と、その時のクロマトグラムのギ酸ピーク面積との関係を Fig. 2.18 に示す。ギ酸分圧とギ酸ピーク面積は良好な比例関係にある。

また、加圧タンク温度とその際のチャンバー内部のギ酸分圧の関係を Fig. 2.19 に示す。なお、Fig. 2.19 作成にあたっては、Fig. 2.18 のデータを検量線として用いた。加圧タンクの温度が 25°C の場合は約 3000Pa のギ酸分圧であったのに対して、40°C ではギ酸分圧約 4500Pa、50°C では 5500Pa まで上昇している。

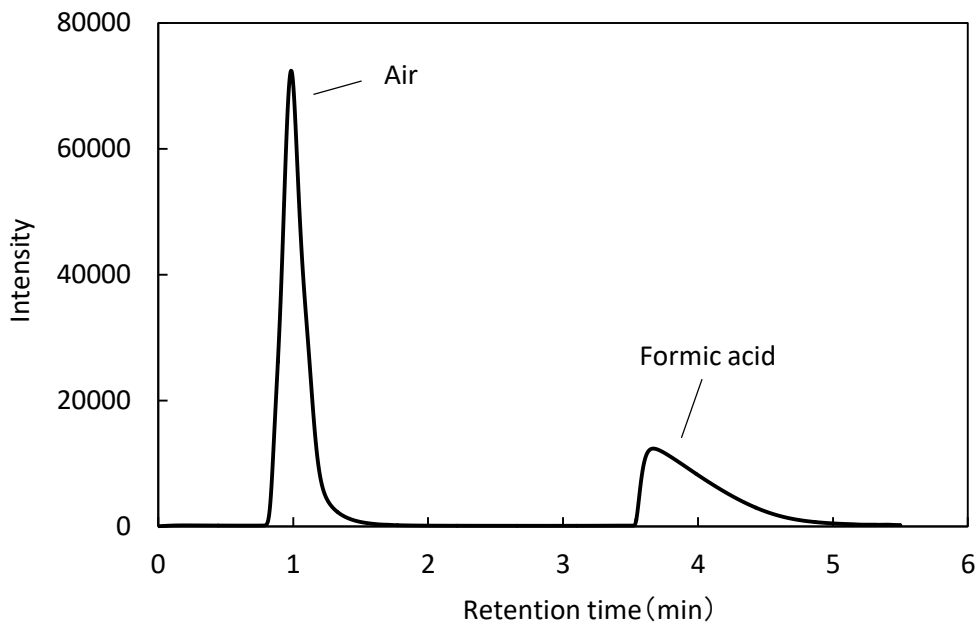


Fig.2.17 Chromatogram

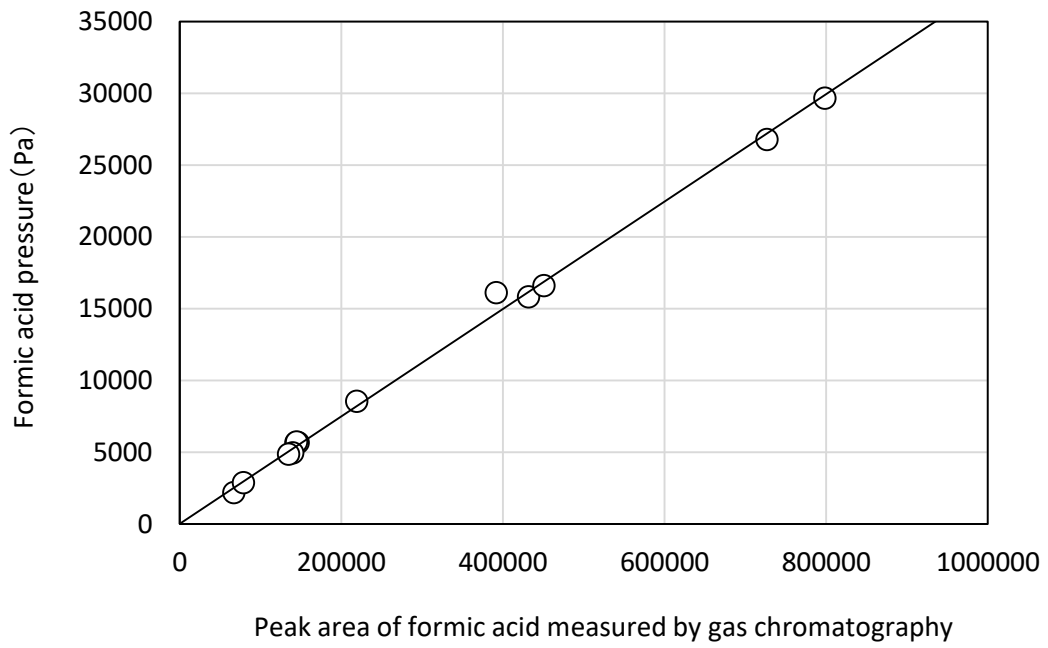


Fig.2.18 Calibration curve

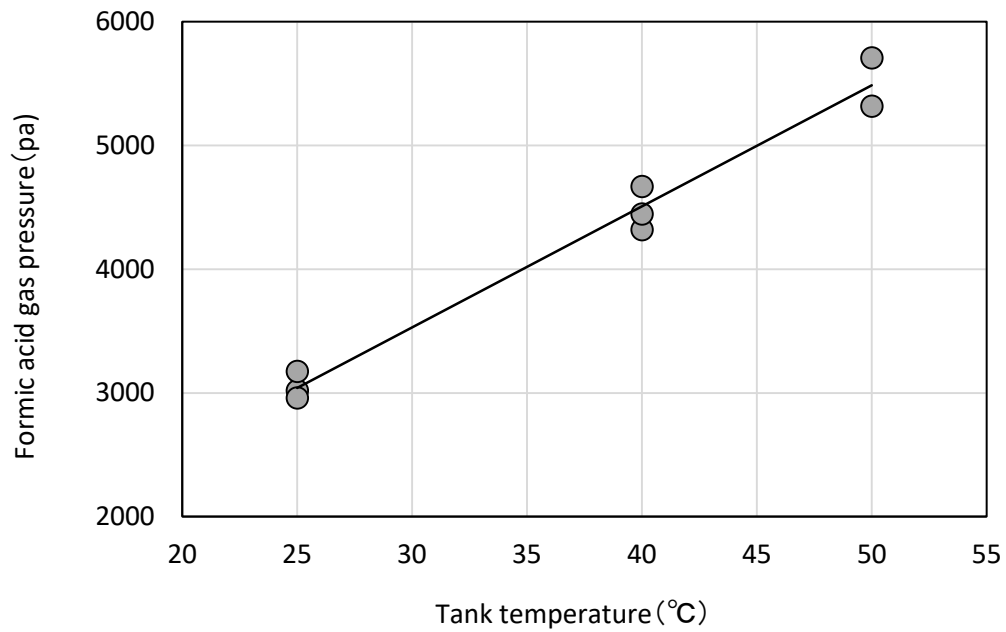


Fig.2.19 Relationship between pressurized tank temperature and partial pressure of formic acid in chamber

### 2.3.6.2 自然酸化膜，熱酸化膜の還元速度の温度依存

エリプソメーターにてリアルタイム測定したギ酸ガス導入時の銅の自然酸化膜の膜厚時間変化を Fig. 2.20 に示し，熱酸化膜の膜厚時間変化を Fig. 2.21 に示す。両酸化膜ともに銅板の温度を 150℃/180℃/200℃ と設定した。この条件において，加圧タンクは 25℃ に設定している。Fig. 2.20, Fig. 2.21 から，いずれの酸化膜，銅板温度でもギ酸ガスの導入から膜厚が減少（還元）していくこと，銅板温度が高いほど還元速度が大きいことを確認した。還元速度については特徴的な傾向があり，ギ酸導入直後に還元速度が鈍り，中盤以降で再び還元速度が上昇している。これは還元温度，自然酸化膜，熱酸化膜によらず共通の傾向である。

各条件において，還元終盤の 0.5nm 付近から還元速度の遅延が見られるため，各図の点線に示すように，還元終盤を除いた領域でギ酸ガス導入直後からの平均還元速度を算出した。

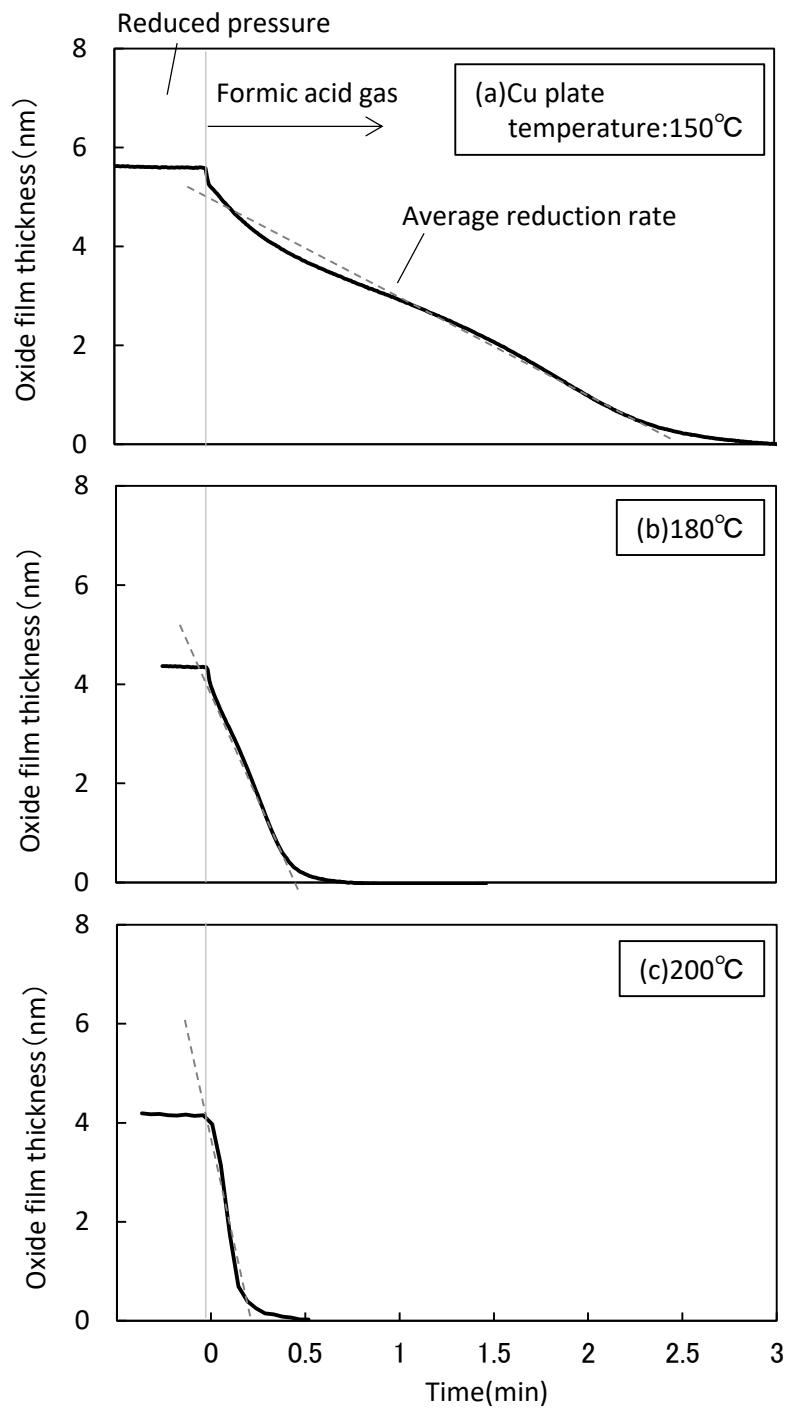


Fig.2.20 Reduction of native oxide film by formic acid at plate temperature of (a)150°C, (b)180°C, and (c)200°C

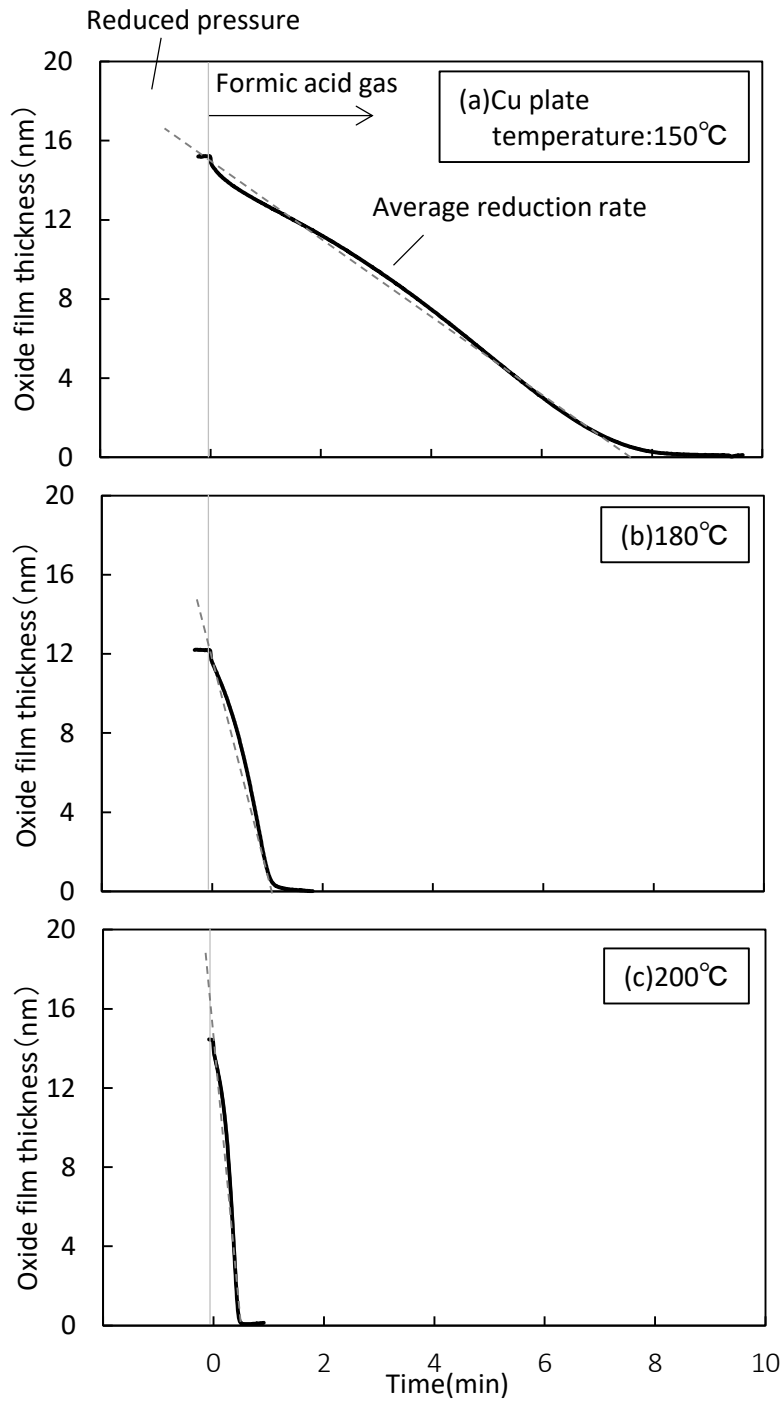


Fig.2.21 Reduction of thermal oxide film by formic acid at plate temperature of (a)150°C, (b)180°C, and (c)200°C

Fig. 2.22 に平均還元速度と銅板温度のアレニウスプロットを示す。またアレニウスプロットは以下の式で表すことができ、

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.1)$$

$k$ は反応速度定数,  $A$ は頻度因子 (nm/min),  $E$ は活性化エネルギー (kJ/mol),  $R$ は気体定数 (J/K・mol),  $T$  (K) は絶対温度を表す。グラフから求めた自然酸化膜, 熱酸化膜の頻度因子, 活性化エネルギーを以下に示す。

$$\text{自然化膜 } A: 4.97 \times 10^9 \quad E: 76.3 \text{ kJ/mol} \quad (2.2)$$

$$\text{熱酸化膜 } A: 2.38 \times 10^{12} \quad E: 97.4 \text{ kJ/mol} \quad (2.3)$$

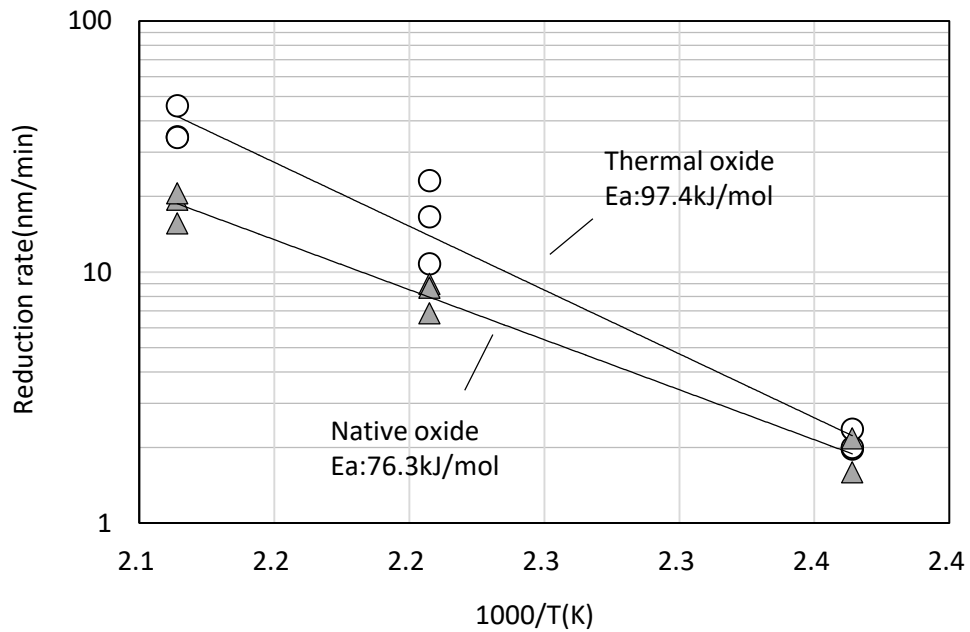


Fig.2.22 Arrhenius plot of reduction rate

### 2.3.6.3 還元速度のギ酸分圧依存

熱酸化膜の銅板温度 150°C の条件において、加圧タンクを 25°C ~ 50°C の範囲で制御することで、ギ酸分圧を 3000/4500/5500pa に変更し、還元速度との関係を調べた。Fig. 2.23 に各ギ酸分圧での還元速度の時間変化を示す。図からギ酸分圧が大きいほど、還元速度が大きいことが分かる。

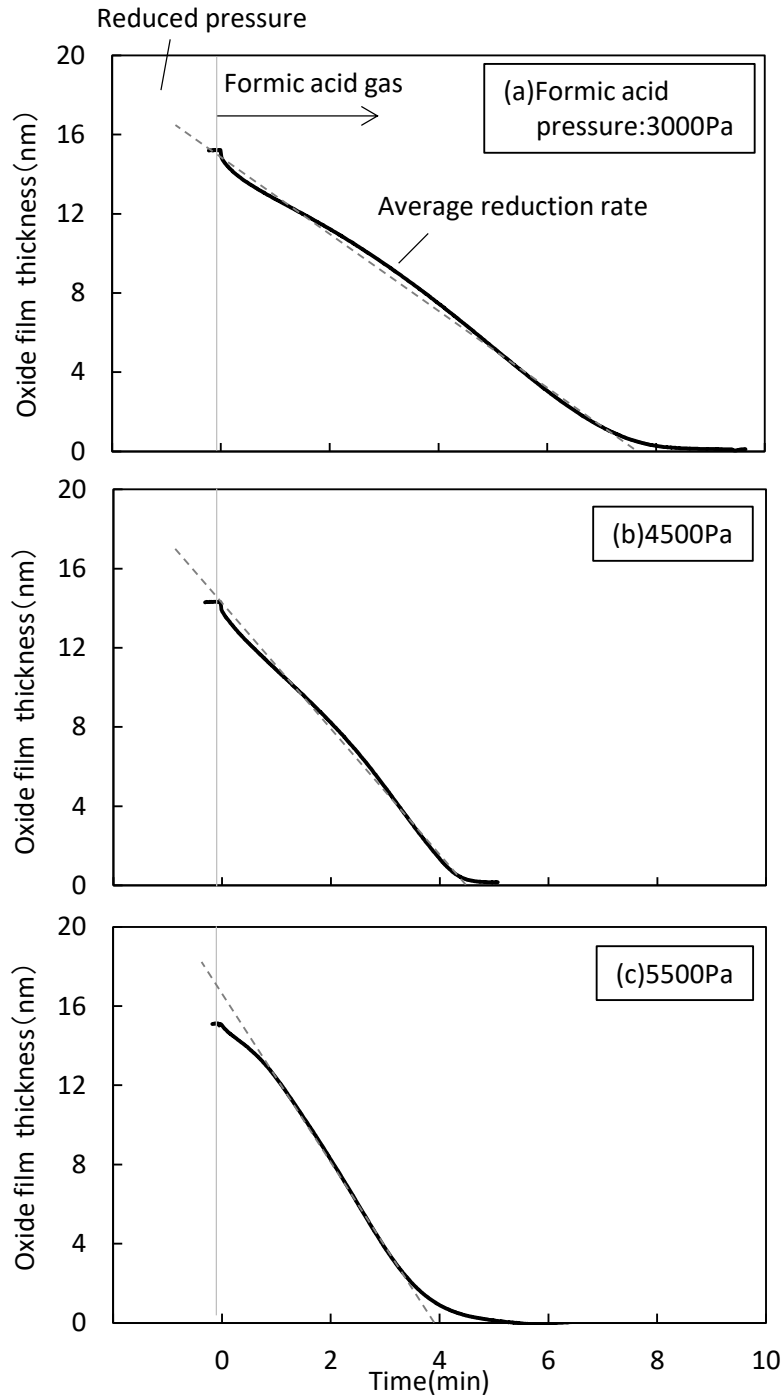


Fig.2.23 Reduction at formic acid pressure of (a)3000Pa, (b)4500Pa, and (c)5000Pa



### 2.3.7 還元途中のTEM断面観察

熱酸化膜 15nm 形成後, 10nm 程度まで還元した段階でギ酸を排気し, 還元を途中で停止した銅板のTEM断面写真を Fig. 2.24 に示す。還元を途中で停止した場合であっても, 酸化膜は銅板の最表面に形成されていることが分かる。また銅板断面は, 特に目立った変化は見られない。

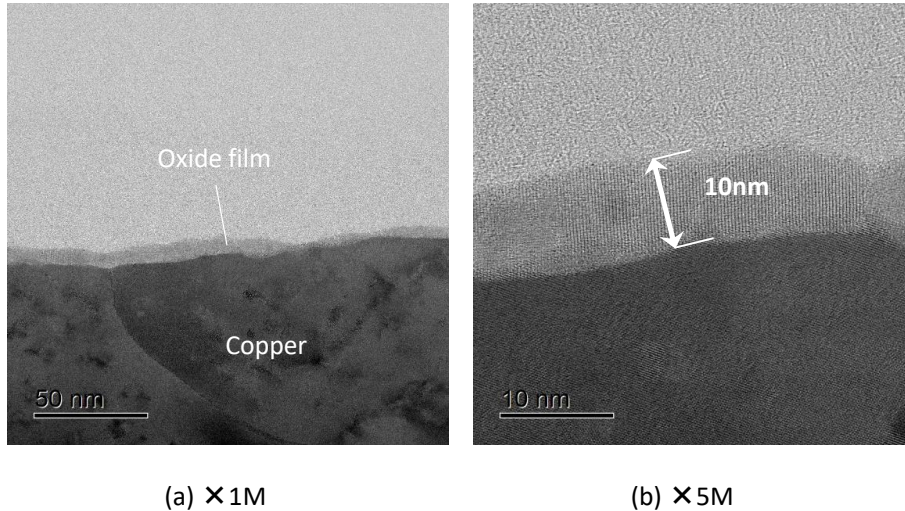


Fig.2.24 TEM image of oxide film cross section under the condition of reduction stopped in the middle

### 2.3.8 酸化, 還元前後の表面AFM分析

以下(a)～(d)の条件で作製した銅板表面のAFM像を Fig. 2.25 に示す。

- (a) 表面をバフ研磨した後に1か月以上放置し, 自然酸化膜を形成した銅板
- (b) (a)の自然酸化膜をギ酸により完全に除去した銅板
- (c) 表面をバフ研磨した後に大気中で200°Cに加熱し, 熱酸化膜を約15nm形成した銅板
- (d) (c)の熱酸化膜をギ酸により完全に除去した銅板

さらにAFMの分析結果 (Fig. 2.25) から求めた(a)～(d)のSq (二乗平均高さ), Sa (算術平均高さ), Sdr (拡大界面領域率) を Fig. 2.26 に示す。自然酸化膜が形成された銅板をギ酸処理することで, Sq, Sa, Sdr が1.6～3倍程度に増加している。また, 熱酸化膜を形成することでSq, Sa, Sdr が1.5倍程度増加しており, その後のギ酸還元によりSq, Sa, Sdr が2倍程度増加することを確認した。ギ酸により酸化膜を還元する過程において, 酸素が抜けることで一時的に銅板内部に空乏が生じ, その後, 熱変形によって空乏が埋まることで表面凹凸が生じたものと考えられる。また同様に酸化時は, 酸素が入っていくことで銅内部の密度変化が起こり, 熱変形により表面凹凸ができたものと推察する。

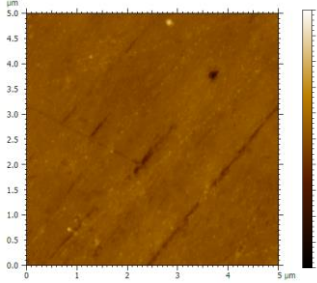

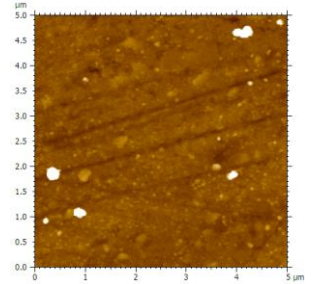

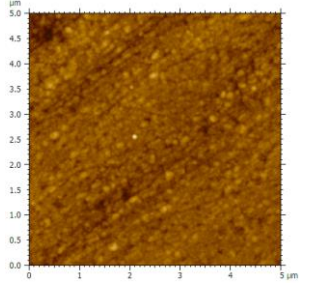

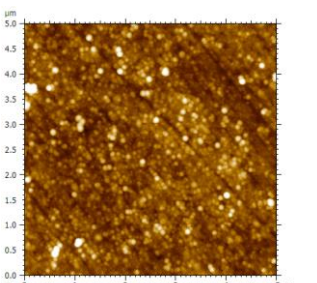
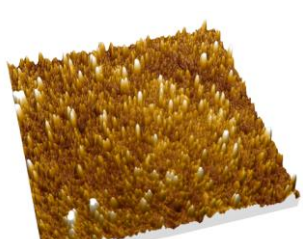
Sample preparation conditions	AFM image	Bird's eye view
<p>(a) A plate on which a native oxide film was formed by buffing the surface and leaving it for one month</p>		
<p>(b) A plate in which the native oxide film of the plate prepared under the condition (a) is completely removed by formic acid</p>		
<p>(c) A plate on which a thermal oxide film was formed at 200 °C after buffing the surface</p>		
<p>(d) A plate in which the thermal oxide film of the plate prepared under the condition (c) is completely removed by formic acid</p>		

Fig.2.25 AFM Image

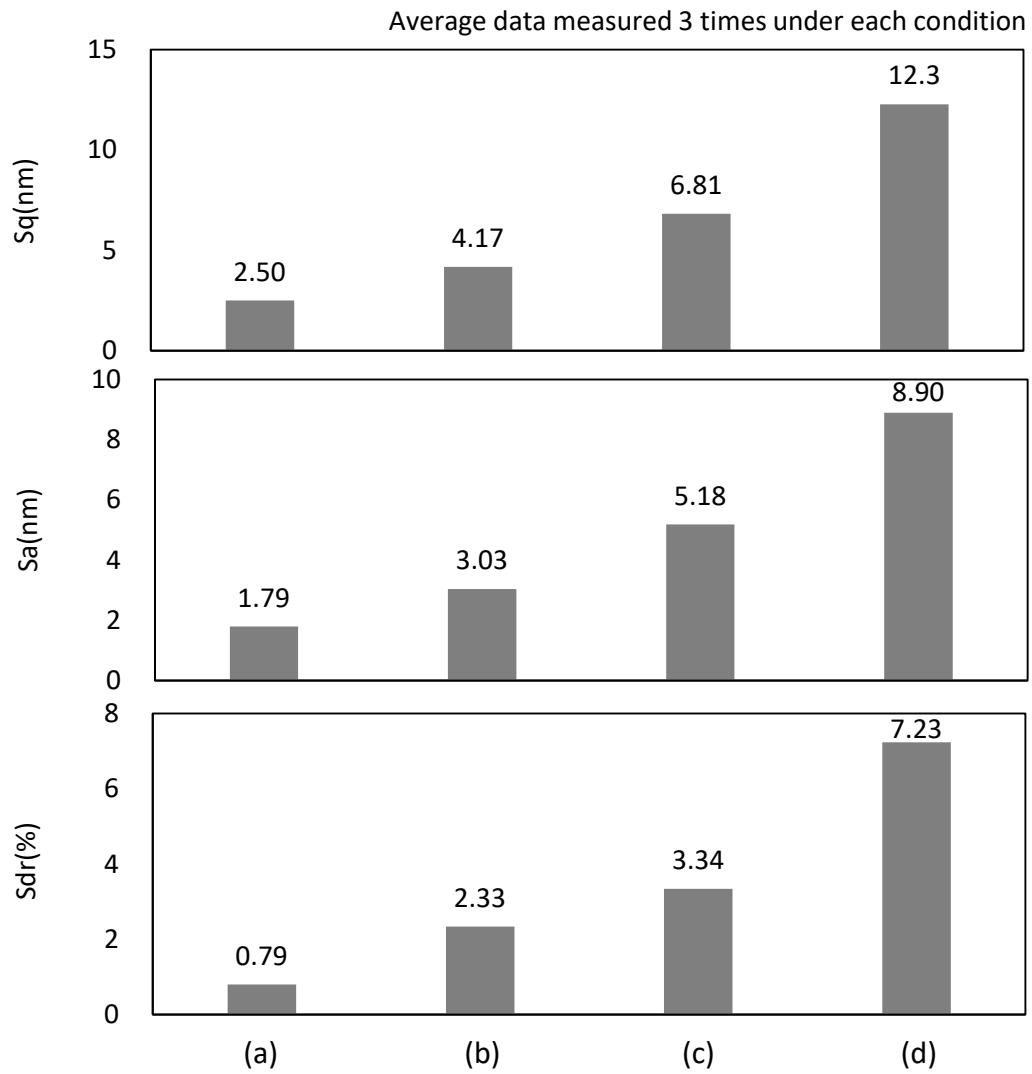


Fig.2.26 Surface roughness on various treatment conditions  
((a), (b), (c), (d) : noted in Fig.2.25)

## 2.4 考察

本節では 2.3 節までの各測定および分析結果を元に、ギ酸による銅酸化膜の還元メカニズムについて考察する。

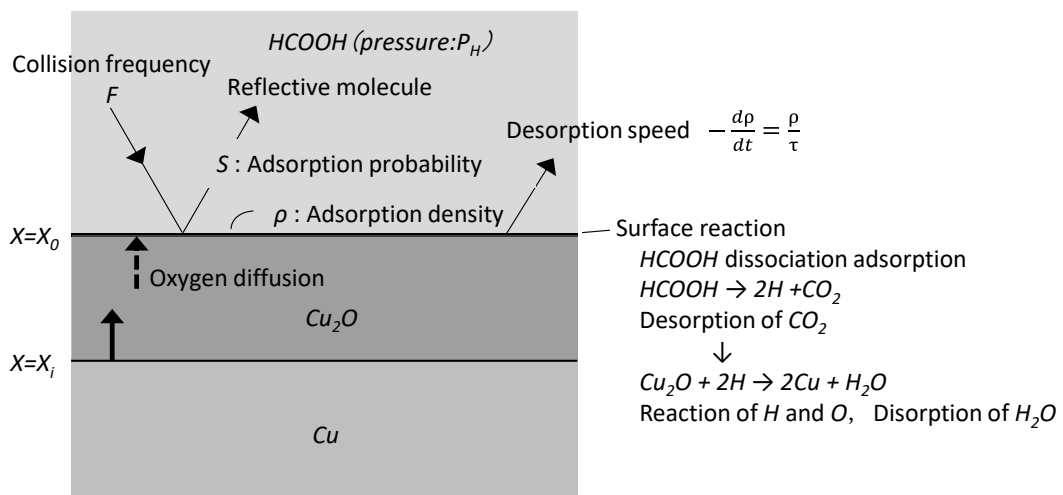
### 2.4.1 ギ酸による銅酸化膜の還元メカニズム

これまでの TEM, TEM-EDX, TEM-EELS の分析結果から、銅の自然酸化膜、熱酸化膜とともに大部分が  $\text{Cu}_2\text{O}$  であることが分かった。また、自然酸化膜については、最表面の 1nm のみ酸素が 30~40%存在し、その後、銅/酸化銅界面に向けて酸素の割合が減少している。熱酸化膜については、表面から 12nm くらいまでは酸素が 30~40%と一定であり、その後、酸化銅/銅界面に向かうに従い酸素が減少する。さらに、自然酸化膜、熱酸化膜ともに還元時の銅板の温度が高いほど、還元速度が大きく、平均還元速度の温度依存から、ギ酸還元の活性化エネルギーは自然酸化膜で 76.3kJ/mol, 熱酸化膜で 97.4kJ/mol であることを確認した。

自然酸化膜については、膜厚が熱酸化膜より小さいために、銅、酸素の組成比の一定領域がほとんどなく、このことが平均還元速度に及ぼす影響が不明である。いっぽう、熱酸化膜では 10nm 以上の範囲で銅、酸素の組成比が一定であり、自然酸化膜より不確定な要素が少ない。このことから、本研究では熱酸化膜の還元データに絞って、還元メカニズムを考察することとする。

先に述べたように熱酸化膜のギ酸還元の活性化エネルギーは 100kJ/mol 近くと比較的大きく、このことは化学反応が還元反応全体の律速となっている可能性を示唆している。またこれまでの実験から、還元速度にはギ酸分圧も関係していることが分かっており、銅板表面近傍のギ酸分子の密度、あるいは銅板表面に吸着したギ酸分子の密度が飽和状態になく、この密度上昇により還元速度が上昇するメカニズムが考えられる。さらに 2.3.7 項の還元途中の TEM 断面観察から酸化膜は銅板表面側に形成されており、ギ酸による酸化膜除去が最表面のみで起こっていることが予測できる。これらのことからギ酸による  $\text{Cu}_2\text{O}$  の還元モデルを以下のように仮定する (Fig. 2.27)。

- (i) 銅板表面近傍において、ギ酸分子は銅板への衝突、反射、物理吸着、脱離を繰り返し、表面に物理吸着したギ酸分子は吸着密度  $\rho$  で吸着平衡に達している
- (ii) 吸着密度  $\rho$  で物理吸着しているギ酸分子から水素が乖離吸着（化学吸着）し、乖離した水素が表面酸素と反応し、水として脱離することで最表面の酸素が除去される
- (iii) 最表面の酸素除去後、銅板側の酸化銅から最表面（気相側）に向かって酸素が拡散することで、還元が進行していく
- (iv) 上記の (i) ~ (iii) の反応において、(ii) のギ酸分子からの水素の乖離吸着が還元反応全体の律速段階である



- $X=X_0$  : Plate surface (nm)
- $X=X_i$  :  $Cu/Cu_2O$  interface (nm)
- $F$  : Collision frequency of  $HCOOH$  ( $1/m^2 \cdot s$ )
- $\rho$  : Adsorption density of  $HCOOH$  ( $1/m^2$ )
- $S$  : Adsorption probability

## 2.4.2 銅板表面のギ酸分子の吸着密度

まず 2.4.1 項の (i) の仮定における銅板表面へのギ酸の吸着密度について検討する。

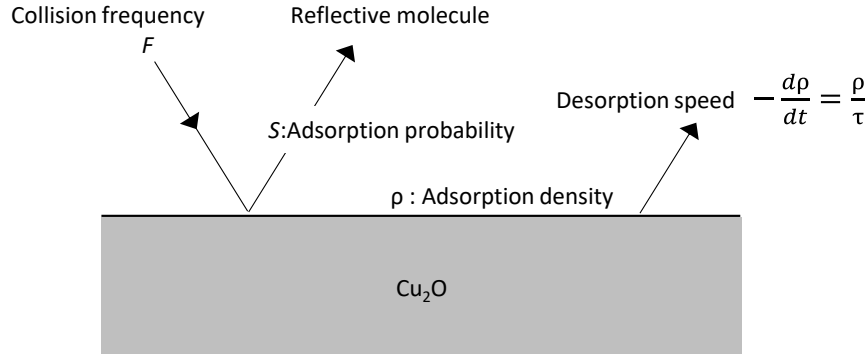


Fig.2.28 Formic acid behavior on the plate surface

Fig. 2.28 において、ギ酸分子の入射頻度  $F$  ( $1/m^2 \cdot s$ )、吸着確率  $S$ 、吸着分子の平均滞在時間  $\tau$  (s)、表面に物理吸着しているギ酸分子の密度を  $\rho$  ( $1/m^2$ ) とし、吸着平衡に達していると考え、吸着速度と脱離速度が等しいため、以下の関係が成り立ち、

$$FS = \frac{\rho}{\tau} \quad (2.4)$$

吸着密度  $\rho$  は以下のように表される。

$$\rho = FS\tau \quad (2.5)$$

また雰囲気ガスは  $N_2$ /ギ酸の混合ガスであるため、混合ガスの全圧を  $P_{NH}$  (Pa)、ギ酸の分圧を  $P_H$  (Pa) とし、 $N_2$  分子とギ酸分子がそれぞれのガス分圧の比で衝突すると考えると、ギ酸分子の入射頻度  $F$  は次式で見積もれる。

$$F = \frac{P_{NH}}{\sqrt{2\pi mkT}} \left( \frac{P_H}{P_{NH}} \right) = \frac{P_H}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (2.6)$$

ここで  $m$  は分子質量 (g/mol)、 $k$  はボルツマン定数 (J/K) を表す。また吸着分子の平均滞在時間は、次式で記述できる。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (2.7)$$

ここで  $\tau_0$  は定数で一般的に  $10^{-12} \sim 10^{-13}$  程度の大きさをもつ<sup>21)</sup>。また  $E_d$  は脱離の活性化エネルギーである。(2.6)式、(2.7)式を、(2.5)式に代入すると、ギ酸の吸着密度は次式で表される。

$$\rho = FS\tau = \frac{P_H}{\sqrt{2\pi mkT}} S\tau_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (2.8)$$

### 2.4.3 ギ酸の乖離吸着によって生じる表面水素の生成速度

2.4.1 項 (ii) の仮定において、ギ酸の乖離吸着によって生じる水素の生成速度  $r_H$  ( $1/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ) は、水素の乖離吸着定数 ( $1/\text{s}$ ) を  $k$  とすると、

$$r_H = \rho k \quad (2.9)$$

で表すことができる。ここで、酸化銅表面においてはギ酸の乖離吸着による水素の生成と酸化銅表面の酸素の消費が同時に起こっていると考えられるが、酸化銅表面の酸素原子の密度は、おおよそ  $1 \times 10^{19}$  個/ $\text{m}^2$  であるのに対して、吸着しているギ酸分子の密度は (2.8) 式から  $1 \times 10^{13} \sim 10^{14}$  個/ $\text{m}^2$  程度と見積もられる。表面のギ酸密度に対して、酸素密度が 5 桁以上多い。このことから、(2.9) 式の酸化銅表面での水素の生成速度は、ギ酸密度だけに依存する 1 次反応であると考えた。また水素の乖離定数  $k$  は以下の式で記述できる。

$$k = A' \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \quad (2.10)$$

上式において  $A'$  は乖離吸着の速度因子 ( $1/\text{s}$ )、 $E_s$  は活性化エネルギー ( $\text{kJ}/\text{mol}$ ) である。(2.5) 式、(2.9) 式、(2.10) 式より、銅表面での水素の生成速度  $r_H$  は、以下の式で表される。

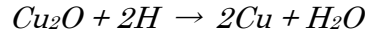
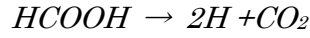
$$\begin{aligned} r_H &= FS\tau A' \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \\ &= \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \tau_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) A' \exp\left(-\frac{E_s}{RT}\right) \\ &= \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} S\tau_0 A' \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$E = E_d + E_s \quad (2.12)$$

上式の  $E$  が酸化銅表面に物理吸着したギ酸が乖離吸着によって水素を生成する活性化エネルギーである。

#### 2.4.4 ギ酸による酸化膜の還元速度

改めて、銅表面の還元反応全体は以下のように表される。



「水素の生成速度＝水素の消費速度 ( $-r_H$ )」であり、すでに (2.9) 式で示した。また界面におけ  $Cu_2O$  の減少速度 ( $r_{Cu_2O}$ ) は、 $C_{Cu_2O}$  を銅板中の  $Cu_2O$  密度、時刻  $t$  における酸化膜厚を  $x_i(t)$ 、とすると、以下のように表される。

$$-r_{Cu_2O} = -\frac{r_H}{2} = C_{Cu_2O} \frac{dx_i(t)}{dt} \quad (2.13)$$

ここで (2.9) 式、(2.13) 式から、次式が得られる。

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{C_{Cu_2O}} \right) \rho k \quad (2.14)$$

今後の説明のために、(2.14) 式を以下の (2.15) 式、(2.16) 式に展開しておく。

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{C_{Cu_2O}} \right) FS\tau_0 A' \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.15)$$

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{C_{Cu_2O}} \right) \frac{P_H}{\sqrt{2\pi mkT}} S\tau_0 A' \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.16)$$

(2.14) ～ (2.16) 式における右辺の絶対値が還元速度を表す。

(2.16) 式から、 $t=0$  の初期酸化膜の膜厚を  $x_i(0)$  とすると、ギ酸還元時の酸化膜厚の時間変化が以下の式で記述できる。

$$x_i(t) = -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{C_{Cu_2O}} \right) \frac{P_H}{\sqrt{2\pi mkT}} S\tau_0 A' \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t + x_i(0) \quad (2.17)$$

また還元膜厚は、

$$x_i(0) - x_i(t) = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{C_{Cu_2O}} \right) \frac{P_H}{\sqrt{2\pi mkT}} S\tau_0 A' \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t \quad (2.18)$$

となる。



ここで (2.8), (2.14) ~ (2.16) 式から, 次のことが言える。

- 銅酸化膜のギ酸による還元速度は, 銅板表面に物理吸着したギ酸分子の吸着密度  $\rho$  に比例し,  $Cu_2O$  密度に反比例する。
- 吸着密度  $\rho$  は衝突頻度  $F$  に比例し, 衝突頻度  $F$  はギ酸分圧  $P_H$  に比例するため, 還元速度は, 衝突頻度, ギ酸分圧に比例する。
- 還元速度の活性化エネルギーは物理吸着したギ酸分子から水素が乖離吸着する活性化エネルギーを示す。

先の実験で得られたギ酸による還元速度の活性化エネルギーは熱酸化膜で 97.4kcal/mol であった。文献<sup>22)</sup>では, 銅表面に吸着したギ酸分子からの水素の乖離吸着の活性化エネルギーの先行研究をまとめており, これによると 100kcal/mol 前後との研究報告が多い。本研究で得られた熱酸化膜のギ酸還元 of 活性化エネルギー 97.4kcal/mol はこれら先行研究の活性化エネルギーと類似している。このことから, (2.14) ~ (2.16) 式で示した銅酸化膜のギ酸による還元速度式は妥当であり, ギ酸からの水素の乖離吸着が還元反応を律速していると推察する。

### 2.4.5 計算, 実験結果の比較

(2.16) 式の形は, 還元速度の温度依存を表し, 実験から求めた (2.1) 式のアレニウスプロットと同じ式の形となっている。このため指数関数の前にかかる項は, 実験から求めた (2.3) で示した熱酸化膜の頻度因子  $A$  に対応し, 以下の式で記述できる。

$$A = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{C_{Cu_2O}} \right) \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} S \tau_0 A' \quad (2.19)$$

(2.16) 式では付着確率  $S$  以外の値はすでに議論しており, 付着確率  $S$  は先行研究<sup>23)</sup> から 0.7 程度と見積もられる。ここから 150°C において  $A'$  を求めると

$$A' = 3.5 \times 10^{16} \quad (2.20)$$

となる。(2.18) 式に, この  $A'$ , 活性化エネルギー 97.4 kcal/mol および各パラメータを代入し, 150°C, 180°C, 200°C の還元膜厚の時間変化を計算から求め直した結果を, Fig. 2.29 に示す。各温度とも全体的な傾向は実験値と概ね一致している。ただし, (2.18) 式では, 還元膜厚は時間に比例して直線的に増加する形となっているが, 実験での還元膜厚は 2.3.6.2 項でも述べたように, 還元途中で還元速度が上昇していく傾向がすべての温度で見られる。

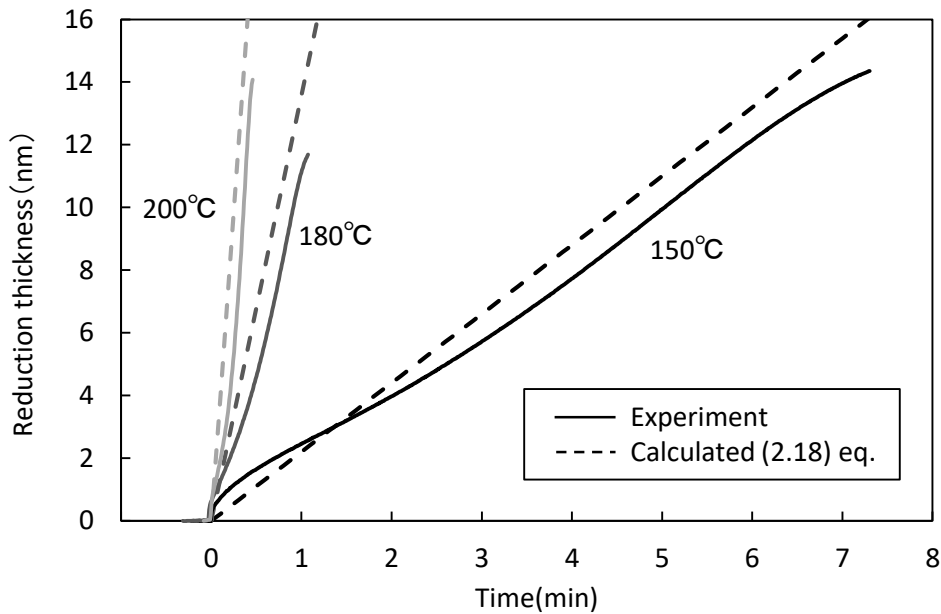


Fig.2.29 Time change of reduced film thickness obtained by experiment and calculation

またギ酸分圧と還元速度の関係についても、実験値と計算値を比較した。Fig. 2. 23 の実験データから平均還元速度を求め、ギ酸分圧に対してプロットしたものと、(2. 16)式から求めた還元速度のギ酸分圧との関係を Fig. 2. 30 に示す。実験結果と(2. 16)式から求めた直線は良く一致している。

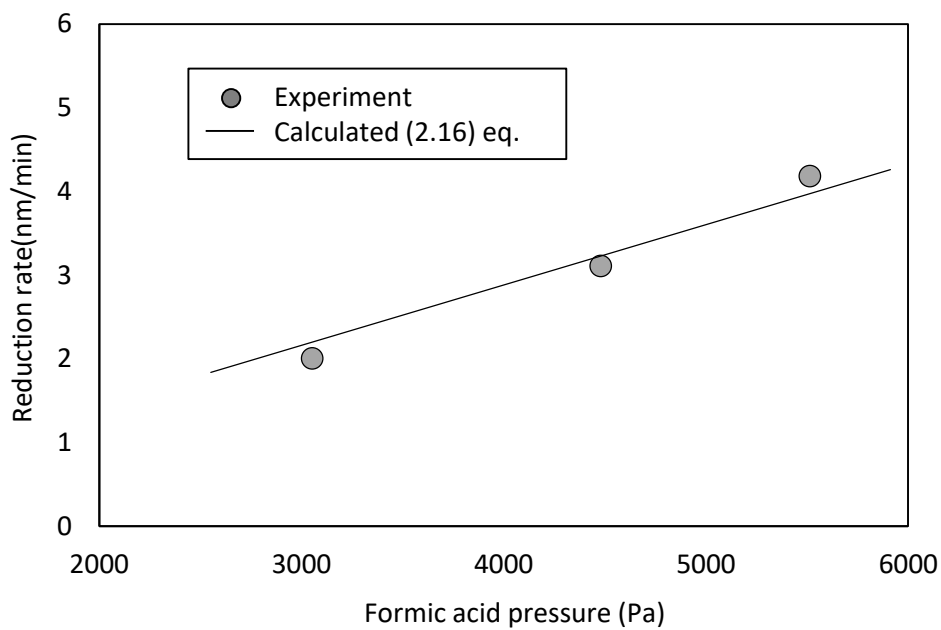


Fig.2.30 Formic acid pressure dependence of reduction rate

## 2.4.6 銅中の酸素、水素の拡散

本項では2.4.1項(iii)の仮定における酸素の表面への拡散について検証する。ある瞬間に銅の最表面の酸化膜が完全に除去されたと考え、その領域を  $X=X_0 \sim X_s$  とすると (Fig. 2.31), その後は図に示すように, (a)バルクの銅側から気相に向かって酸素が拡散するか, (b)銅板最表面から水素が拡散するかのいずれかであると考えられる。これを検証するため, 酸素, 水素の銅中の拡散流速について計算する。

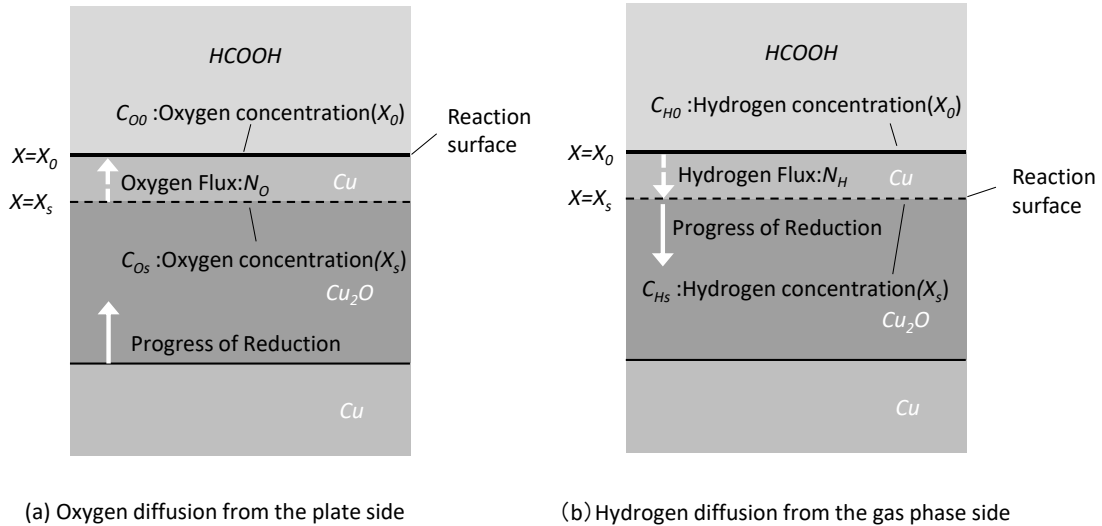


Fig.2.31 Mechanism of reduction

まず酸素拡散の場合, 拡散流速  $N_0$  ( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ) は以下の式で記述できる

$$N_0 = \frac{D_0}{x_s - x_0} (C_{0s} - C_{00}) \quad (2.21)$$

$D_0$  : 銅中の酸素拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$C_{00}$  :  $X=X_0$  (銅板表面) での酸素濃度 ( $1/\text{m}^3$ )

$C_{0s}$  :  $X=X_s$  (銅/酸化銅界面) での酸素濃度 ( $1/\text{m}^3$ )

ここで  $C_{0s}$  は  $\text{Cu}_2\text{O}$  バルクの酸素濃度と同等でと考えると,  $C_{0s} = 2.4 \times 10^{28} (1/\text{m}^3)$  となり, また銅板表面の酸素濃度  $C_{00}$  は完全に酸素が除去されているためゼロとみなす。さらに銅中の酸素の拡散係数  $D_0$  は先行文献<sup>24)</sup>から,  $D_0 = 9.7 \times 10^{-7} (\text{m}^2/\text{s})$  との報告があり, これを (2.21) 式に代入すると, 酸素流速は, 以下に見積もれる。

$$N_0 = \frac{1}{x_s - x_0} (2.4 \times 10^{22}) \quad (2.22)$$

また水素流速についても同様に以下の式で計算できる。

$$N_H = -\frac{D_H}{x_s - x_0} (C_{H_s} - C_{H_0}) \quad (2.23)$$

$D_H$  : 銅中の水素拡散係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

$C_{H_0}$  :  $X=X_0$  (銅板表面) での水素濃度 ( $1/\text{m}^3$ )

$C_{H_s}$  :  $X=X_s$  (銅/酸化銅界面) での水素濃度 ( $1/\text{m}^3$ )

銅板表面の水素密度はギ酸の吸着密度から見積もり、 $C_{H_0}=4.2 \times 10^{14} (1/\text{m}^2)$ 、また銅/酸化銅界面では水素が完全に消費されているとして  $C_{H_s}=0$  と考える。さらに先行文献<sup>25)</sup>から銅中の水素の拡散係数  $D_H=1.1 \times 10^{-6} (\text{m}^2/\text{s})$  との報告があるため、これらを用いて水素流速を計算すると、

$$N_H = \frac{1}{x_s - x_0} (5.0 \times 10^8) \quad (2.24)$$

となる。(2.22)、(2.24) の比較から、酸素流速のほうが水素流速と比較して、13 桁以上値が大きく、最表面の酸素が除去された後は、バルクの酸化銅からの酸素拡散によって最表面に酸素が再び供給され、ギ酸から乖離吸着した水素によって酸素が除去されることで還元が進むと考えられる。またこの考察は、還元途中の TEM 断面写真 (Fig. 2.24) で、表面に銅酸化膜が形成されていることにも矛盾しない。

#### 2.4.6 還元途中の速度変化について

本章の最後に、還元速度の時間変化について考察する。Fig. 2.20, Fig. 2.21 から、特徴的な還元速度の変化が見られ、いずれの条件でも還元中盤以降での速度上昇が見られる。また、銅板表面の AFM 分析から、還元処理後は処理前に比べ、表面が荒れて  $S_q$  (二乗平均高さ)、 $S_a$  (算術平均高さ)、 $S_{dr}$  (拡大界面領域率) が増加していることが分かっている。このことから、還元前半では比較的平滑な平面でのギ酸の吸着、水素の乖離吸着によって還元反応が進んでいたのに対して、還元後半では、表面に微少の凹凸が生じ、銅基板の表面積が増大することで、還元反応に関与する面積が増えていくことが予測できる。この反応面積の増加が、還元後半の速度上昇に繋がっていると推察する。ただし、本件についてはまた確定的なデータが不足しているため、今後、さらなる速度変化のメカニズム解明が必要である。

## 2.5 結言

エリプソメーターと真空チャンバーを組み合わせた実験装置を構築し、ギ酸による銅酸化膜の還元メカニズムを考察した。まず、銅板上に形成された自然酸化膜および熱酸化膜について、TEM 観察、TEM-EDX、TEM-EELS 分析により、酸化膜の膜厚と深さ方向の組成比、酸化価数を調べた。この分析より、エリプソメーターによる酸化膜の膜厚測定結果は、TEM 観察による膜厚測定結果と概ね一致し、銅酸化膜は  $\text{Cu}_2\text{O}$  であることが分かった。さらに銅板の温度、ギ酸分圧を変えてエリプソメーターで還元膜厚をリアルタイム測定した。その結果、自然酸化膜、熱酸化膜のギ酸還元の活性化エネルギーはそれぞれ  $76.3\text{kJ/mol}$ 、 $97.4\text{kJ/mol}$  と分かり、またギ酸分圧が高いほど還元速度が増加することを確認した。

これらの実験結果から、銅板表面には一定の密度でギ酸分子が物理吸着しており、そのギ酸分子から乖離吸着した水素が酸素と反応し、水として離脱することで、表面酸素が除去される還元メカニズムを推察した。また水素により最表面の酸素が除去された後は、バルクの酸化銅から気相表面への酸素拡散によって酸素が最表面に供給されることで還元が進行していくことを考察した。これらの還元過程において、ギ酸の乖離吸着が反応の律速段階であることを予測し、還元膜厚の時間変化を数式化した。この数式から得た還元速度は、銅板温度やギ酸分圧を変更した際の実験結果と概ね一致することを示した。

## 2.6. 参考文献

- 1) DAVID H. S. YING AND ROBERT J. MAIJIX, JOURNAL OF CATALYSIS 61, 48-56 (1980)
- 2) L.H. DUBOIS, T.H. ELLIS, B.R. ZEGARSKI and S.D. KEVAN, Surface Science 172 (1986) 385-397
- 3) M. Bowker, E. Rowbotham, F.M. Leibsle, S. Haq, Surface Science 349 (1996) 97-110
- 4) Peter Stone, Stephen Poulston, Roger A. Bennett, Nicola J. Price, Michael Bowker, Surface Science 418 (1998) 71-83
- 5) S. Poulston, E. Rowbotham, P. Stone, P. Parlett and M. Bowker, Catalysis Letters 52 (1998) 63-67
- 6) Sha Li · Jessica Scaranto, Manos Mavrikakis, Topics in Catalysis volume 59, pages1580-1588(2016)
- 7) 山方啓, 久保田純, 野村淳子, 廣瀬千秋, 堂免一成, 若林文高, 表面科学 Vol, 18, No. 7, pp. 417-423, 1997
- 8) C. Xu, Y. Liu, J. Wang, H. Geng, H. Qiu : Nanoporous PdCu alloy for formic acid electro-oxidation, Journal of Power Sources 199(2012), P124-131
- 9) L. Dai, S. Zou : Enhanced formic acid oxidation on Cu-Pd nanoparticles, Journal of Power Sources, Vol, 196(2011), P9369-9372
- 10) L. Wang, J. J. Zhai, K. Jiang, J. Q. Wang, W. B. Cai : Pd-Cu/C electrocatalysts synthesized by one-pot polyol reduction toward formic acid oxidation: Structural characterization and electrocatalytic performance, International Journal of Hydrogen Energy, Vol, 40(2015), P1726-1734
- 11) R. Ojani, Z. Abkar, E. Hasheminejad, J. B. Raoof : Rapid fabrication of Cu/Pd nano/micro-particles porous-structured catalyst using hydrogen bubbles dynamic template and their enhanced catalytic performance for formic acid electrooxidation, International Journal of Hydrogen Energy, Vol, 39(2014), P7788-7797
- 12) Jenn-Ming Song, Shang-Kun Hang, Masatake Akaike, and Tadatomo Suga, Japanese Journal of Applied Physics 54 (2015)
- 13) 藤野真久, 赤池正剛, 松岡直弥, 須賀唯知, 佐藤健太: 銅のギ酸反応に関する研究, 第30回エレクトロニクス実装学会論文発表予稿集(2016), P314-315
- 14) Wenhua Yang, Yangting Lu, Suga Tadatomo, 2016 17<sup>th</sup> International Conference on Electronic Packaging Technology, 784-787
- 15) Eiichi Kondoh, Tatsuya Kawakami, Mitsuhiro Watanabe, Lianhua Jin, Satomi Hamada, Shohei Shima and Hirokuni Hiyama: "In situ ellipsometry of Cu surfaces immersed in benzotriazole-hydrogen peroxide solutions" , Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 55 (2016)
- 16) 齊藤忠: "分光エリプソメトリーを用いた薄膜成長の実時間観察と制御" , 表面科学 Vol. 18, No. 11, pp. 695-699, 1997

- 17) 嶋昇平, 濱田聡美, 高東智佳子, 和田雄高, 福永明:” 化学機械研磨プロセス開発における「その場」観察の適用事例”, エバラ時報 No. 251 (2016-4)
- 18) 藤原裕之, 豊島安健, 近藤道雄, 松田彰久:” 分光エリプソメトリーおよび赤外分光による Si 薄膜表面のその場観察”, 応用物理, 第 69 巻, 第 7 号 (2000)
- 19) E. D. Palik (ed) : Handbook of Optical Constants of Solid I (1985), P880
- 20) E. D. Palik (ed) : Handbook of Optical Constants of Solid II (1991), P284-285
- 21) 熊谷寛夫, 富永五郎, 辻 泰, 堀越源一, 真空の物理と応用, 裳華房, 第 8 版
- 22) E. IGLESIA AND M. BOUDART, JOURNAL OF CATALYSIS 81, 214-223 (1983)
- 23) T.G.A. Youngs, S. Haq, M. Bowker, Surface Science 602 (2008) 1775-1782
- 24) M. L. NARULA, V. B. TARE, and W. L. WORREL, METALLURGICAL TRANSACTIONS B, Vol 14B, (1983)
- 25) David W. DeWulf and Allen J. Bard, J. Electrochem. Soc. : ELECTROCHEMICAL SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol. 132, No. 12 (1985)
- 26) 藤原裕之著, 分光エリプソメトリー第 2 版, 丸善出版
- 27) 雀部実, 鉄と鋼, Vol. 81 (1995), No. 5
- 28) 福谷克之, 小倉正平, 大野哲, J. Vac. Soc. Jpn, Vol. 59, No. 6, 2016
- 29) 本間禎一, ターボ機械第 13 巻第 9 号 29
- 30) 辻泰, ” 超高真空の科学”, 生産研究, 38 巻 11 号 (1986. 11)
- 31) 日本金属学会編, 改訂 4 版 金属データブック, 丸善出版



## 第3章 銅と錫酸化膜のギ酸による還元と はんだ濡れ性の関係

### 3.1 緒言

2章では、はんだ実装部品に広く使用されている銅の酸化膜について、ギ酸による還元過程をリアルタイムで測定し、ギ酸による銅酸化膜の還元メカニズムを考察した。しかし当然のことながら、はんだ接合においては、銅板の酸化膜だけでなく、その他金属の酸化膜除去についても考慮する必要がある。特に、欧州のRoHS指令など環境負荷軽減のために代替が進む鉛フリーはんだは、従来の鉛はんだに比べ濡れ性が劣るため<sup>1)</sup>、はんだ中のボイドも発生しやすい。

鉛フリーはんだの表面は主成分である錫の酸化膜が形成されており、その酸化種膜( $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ )は、連続電気化学還元法(SERA)によって評価されている。また酸化膜の膜厚と銅板への接合性の影響の研究事例があり、酸化膜が薄いほど接合性が向上するとの報告がある<sup>2),3)</sup>。

鉛はんだに比べて、鉛フリーはんだの融点は低く、1.4節でも示したように錫酸化膜の除去については、水素ガスでの還元が難しく、水素ラジカルを用いた錫酸化膜除去の検討がなされている<sup>4)</sup>。また低温から還元効果のあるギ酸工法が有効であり、これまでもギ酸を利用し濡れ性を向上させる検討がなされている<sup>5)</sup>。しかし、ギ酸を用いた鉛フリーはんだの酸化膜除去に関しては、研究事例が銅に比べて少なく、in-situ分析の事例は無い。さらに銅板上ではんだの濡れ性や接合性を評価する際、銅とはんだのどちらの酸化膜除去が律速しているかについては、ほとんど議論されておらず、分かっていない。

このため本研究では、2章同様に、まず鉛フリーはんだの表面酸化膜を分析し、ギ酸による還元過程をリアルタイムで計測し、はんだの酸化膜と銅酸化膜の還元速度を比較した。また酸化膜の膜厚とはんだ箔の濡れ性、はんだボールの接触角およびはんだ接合部のボイドの関係について調べた。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 使用材料

酸化膜の分析，膜厚測定用の試料として，銅板（純度： $>99.96\%$ ，サイズ： $20\times 20\times 2\text{mm}$ ），およびはんだ箔（ $\text{SnAg3.0Cu0.5}$ ，サイズ  $10\times 12\times 0.07\text{mm}$ ）を用い，はんだの濡れ性，接触角の評価には，はんだ箔（ $\text{SnAg3.0Cu0.5}$ ，サイズ  $5\times 5\times 0.07\text{mm}$ ）とはんだボール（ $\text{SnAg3.0Cu0.5}$ ，サイズ  $\phi 1.5\text{mm}$ ）を使用した。さらにボイド評価用に，シリコンチップ（金メッキ，サイズ  $10\times 12\text{mm}$ ）を準備した。なお，銅板の加工時の防錆剤，加工油については，浸漬，超音波による脱脂洗浄（1-ブロモプロパン使用）により完全に除去している。また，銅板，はんだともに加工後，6ヶ月以上空気中で保管したものをを用いており，初期的に自然酸化膜が形成されている。

還元剤は，ギ酸（関東化学製，特級，ギ酸含有量： $>98\%$ ）を使用しており， $\text{N}_2$  ガスは純度  $99.995\%$  の  $\text{N}_2$  ボンベにて供給した。また，EELS 分析用の標準試料として（株）高純度化学研究所製の  $\text{CuO}$ （粉末，純度  $99.9\%$ ）， $\text{Cu}_2\text{O}$ （粉末，純度  $99\%$ ）を準備し，XPS 分析用の標準試料に  $\text{SnO}$ （粉末，純度  $99.5\%$ ）， $\text{SnO}_2$ （粉末，純度  $99.99\%$ ）を用いた。

### 3.2.2 エリプソメトリーの光学モデル

エリプソメトリーについては，すでに2章で述べた通りであり，本章では，銅酸化膜に加え，はんだの酸化膜についても計測している。設定した光学モデルは，Fig. 3.1 に示すように，「金属（ $\text{Cu}$  or  $\text{Sn}$ ）/金属酸化膜（ $\text{Cu}_2\text{O}$  or  $\text{SnO}$ ）/空気」の層構成とした。

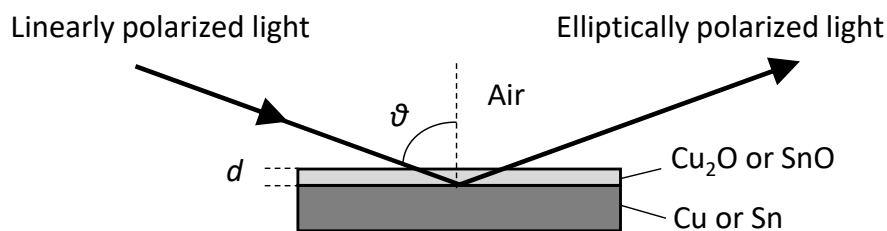


Fig.3.1 Optical layout of the Ellipsometer

### 3.2.3 実験装置

実験の装置構成を Fig. 3.2 に示す。エリプソメーターの光源と検出器の間に独自に製作した真空チャンバー（内部容積 170ml）を設置し、入射光と反射光はチャンバーに設けた石英のガラス窓を通過する。石英ガラス窓は水平方向に対して、70° 傾いた状態で設置されているため、測定光は石英ガラス窓に対して垂直に入射、反射する。このため、石英窓を通過しても測定光の屈折は生じず、石英窓の設置は測定データに影響しない。

銅板、はんだ箔はヒーター内蔵のステージ上に設置し (Fig. 3.3(a))、チャンバーにはギ酸ガスおよびドライエア供給用のポートとガス排気用ポートを設け、ガス排気ポートは真空ポンプに接続している。また、チャンバーに設置した真空計により内部圧力のモニタリングが可能である。ギ酸ガスは加圧タンク内の液状のギ酸を N<sub>2</sub> ガスでバブリングすることで供給できる。このような構成にすることで、チャンバー内の雰囲気ガスと圧力、銅板、はんだ箔の温度を制御しながら、酸化膜の膜厚をリアルタイムに測定することが可能である。

さらに銅板の酸化膜をモニタリングしながら、はんだ濡れ性を評価する際は、銅板のエリプソメーター計測部以外にはんだ箔、はんだボールを搭載する (Fig. 3.3(b))。これにより、任意の酸化膜まで還元後、ヒーター温度をはんだ融点以上に制御することで、はんだを溶融することができる。また、接合部のボイド評価用サンプルを作製する際は、銅板の上にはんだ箔を搭載し、その上にシリコンチップを搭載する (Fig. 3.3(c))。

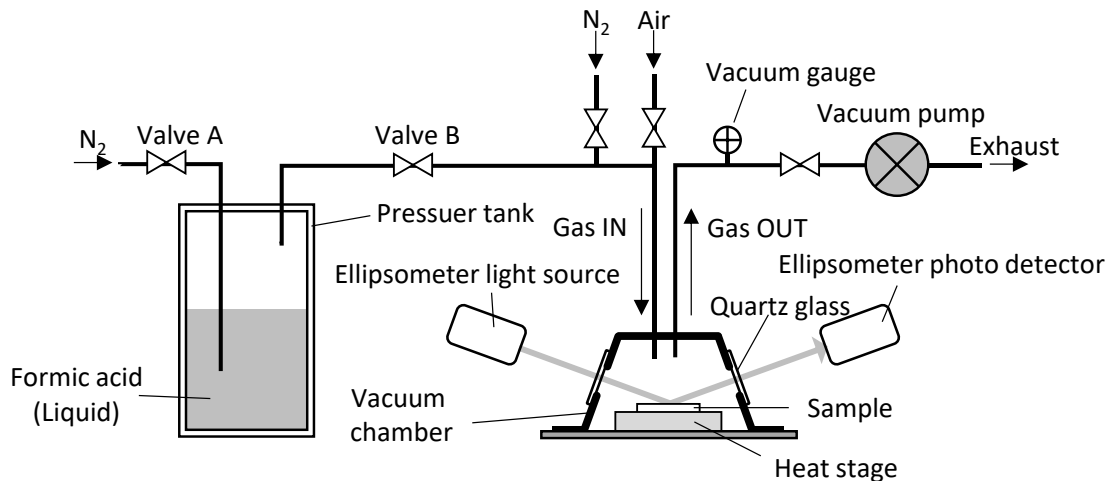


Fig.3.2 Schematic view of the experimental equipment

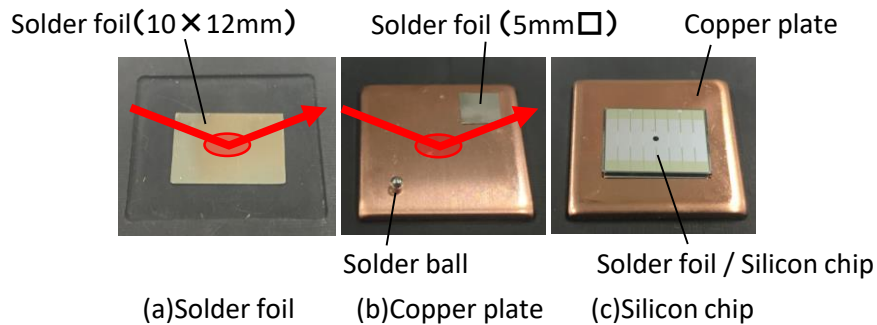


Fig.3.3 Inside the chamber

### 3.2.4 銅板, はんだ箔の表面酸化膜の分析

自然酸化膜が形成された銅板, はんだ箔について, TEM 観察 (日本電子製電界放出形透過電子顕微鏡 JEM-2010F), TEM-EELS 分析 (Gatan 製 863GIF Tridiem, ビーム径:  $\phi$  約 1.0nm) を行った。TEM での観察用試料の作製にあたっては, 試料最表面を保護するため, FIB 加工装置導入前および FIB 加工装置導入後にカーボン膜を蒸着した。そして, FIB 加工装置を用いて微小片を摘出し, 電子線が透過する厚さに薄膜化した。

また, はんだ箔については XPS 分析 (PHI 社製 Quantera II) も合わせて実施した。X 線源は, 単色化 AL (1486.6eV) を用いた。また, はんだ箔については, フェルミ準位を基準として, フェルミ端のピークをエネルギー補正し, SnO, SnO<sub>2</sub> については, はんだ箔のカーボンピーク (C1s:285eV) によりエネルギー補正した。

### 3.2.5 ギ酸による銅酸化膜とはんだ酸化膜の還元手順

3.2.3 項で述べた実験装置 (Fig. 3.2) を用い, ギ酸による銅板, はんだ箔の酸化膜の還元速度を測定した。以下に測定手順を示す。

- (1) 液体状態のギ酸が入っている加圧タンクのチャンバー側バルブ B を閉じた状態で, バルブ A を開き加圧タンクに N<sub>2</sub> ガスを供給してタンク内をあらかじめ陽圧にしておく。
- (2) バルブ A, B を閉じた状態で加圧タンクを常温で十分な時間放置する。この際, タンク内ヘッドスペースガスは, N<sub>2</sub>/ギ酸の混合ガスとなっている。
- (3) サンプル (銅板, またははんだ箔) をヒートステージ上に設置し, チャンバー内を N<sub>2</sub> 置換した状態でサンプルの温度を 200° C まで昇温する。
- (4) サンプルの温度安定後, 酸化膜の膜厚をリアルタイムで測定した状態で, 加圧タンク-チャンバー間バルブ B を開いてタンクのヘッドスペースガス (N<sub>2</sub>/ギ酸) を圧力差により大気圧まで導入する。なお, この際のガス導入時間は 1s 以下である。
- (5) チャンバー圧力が大気圧に到達後は, バルブ B を閉じてガス供給を停止し, 酸化膜が除去されるまで, その圧力で保持する。この間も酸化膜のリアルタイム測定は継続する。
- (6) 酸化膜が除去された後にチャンバー内ガスを排気し, サンプルを常温まで冷却した後にチャンバーから取り出す。

### 3.2.6 銅酸化膜とはんだ濡れ性の関係

本実験では、銅酸化膜の膜厚とはんだ濡れ性の関係を評価するため、ギ酸還元の間を制御して任意の酸化膜の膜厚に調整し、銅板上ではんだ箔、はんだボールをそれぞれ溶融させて濡れ性、接触角を観察した。実験のプロファイルを Fig. 3.4 に示すとともに、以下に実験手順を記載する。

- (1) 液体状態のギ酸が入っている加圧タンクのチャンバー側バルブ B を閉じた状態で、バルブ A を開き加圧タンクに  $N_2$  ガスを供給してタンク内をあらかじめ陽圧にしておく。
- (2) バルブ A, B を閉じた状態で加圧タンクを常温で十分な時間放置する。この際、タンク内ヘッドスペースガスは、 $N_2$ /ギ酸の混合ガスとなっている。
- (3) 銅板を真空チャンバー内のヒートステージ上に設置し、同一銅板上のエリプソメーターの測定部以外の位置に、はんだ箔とはんだボールを搭載する。
- (4) チャンバー内を窒素( $N_2$ )置換した状態で、銅板を  $200^{\circ}C$  に昇温する。
- (5) 銅板の温度安定後、真空引きにより  $N_2$  を排気し、酸化膜の膜厚をリアルタイムで測定した状態で、加圧タンク-チャンバー間バルブ B を開いてタンクのヘッドスペースガス ( $N_2$ /ギ酸) を圧力差により大気圧までチャンバーに導入する。
- (6) チャンバー圧力が大気圧に到達後は、バルブ B を閉じてガス供給を停止し、その圧力で保持することで所定の膜厚まで酸化膜を還元し、その後、チャンバー内ガスを排気する。
- (7) ガス排気後、 $N_2$  を導入し、銅板を  $240^{\circ}C$  に昇温してはんだを溶融し、その後、冷却して銅板を取り出す。
- (8) 取り出した銅板上のはんだ箔およびはんだボールを光学顕微鏡で観察する。はんだボールについては接触角を測定することで評価する。はんだ箔の濡れ性は、溶融後のはんだ広がり面積 ( $S_2$ ) を溶融前のはんだ箔面積 ( $S_1$ ) で割った値 ( $S_2/S_1$ ) で評価する。

上記手順において、銅酸化膜を完全に還元 (0nm) した後にはんだを溶融する条件に加え、途中で還元を止めてはんだを溶融する条件、銅酸化膜を全く還元せずにはんだを溶融する条件についてサンプル作製し、銅酸化膜とはんだ濡れ性の関係を調べた。

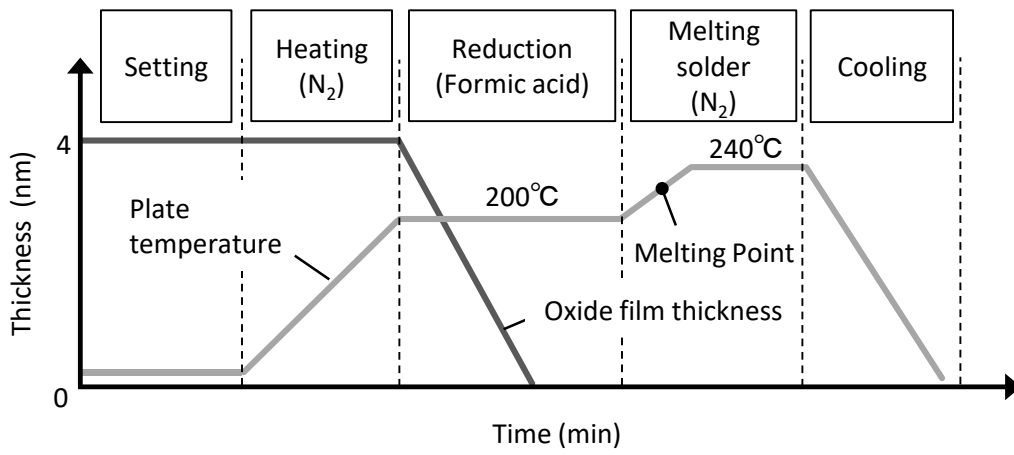


Fig.3.4 Experimental profile

### 3.2.7 ギ酸還元時間とはんだ接合状態の関係

銅酸化膜とはんだ接合部の状態についても関係調べた。本実験では銅板上にシリコンチップを搭載しているため、エリプソメーターによる酸化膜の測定は実施しておらず、酸化膜厚については、ギ酸導入時間から概ね見積もっている。またシリコンチップについては、接合部は金メッキ処理しているため、チップの酸化膜は考慮していない。実験手順を以下に示す。

- (1) 液体状態のギ酸が入っている加圧タンクのチャンバー側バルブ B を閉じた状態で、バルブ A を開き加圧タンクに  $N_2$  ガスを供給してタンク内をあらかじめ陽圧にしておく。
- (2) バルブ A, B を閉じた状態で加圧タンクを常温で十分な時間放置する。この際、タンク内ヘッドスペースガスは、 $N_2$ /ギ酸の混合ガスとなっている。
- (3) 銅板の上にはんだ箔とシリコンチップを搭載し、真空チャンバー内のヒートステージ上に設置する。
- (4) チャンバー内を窒素 ( $N_2$ ) 置換した状態で、銅板を  $200^{\circ}C$  に加熱する。
- (5) 銅板の温度安定後、真空引きにより  $N_2$  を排気し、加圧タンク-チャンバー間バルブ B を開いてタンクのヘッドスペースガス ( $N_2$ /ギ酸) を圧力差により大気圧までチャンバーに導入する。
- (6) 所定の時間保持した後にチャンバー内ガスを排気する。
- (7) ガス排気後、再び  $N_2$  を導入し、銅板を  $240^{\circ}C$  に昇温してはんだを熔融し、その後、冷却して銅板を取り出す。
- (8) 取り出したサンプルについて、X線検査装置 (Nordson DAGE 社製 950HP) により接合部の状態を評価する。

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 銅板, はんだ箔の表面酸化膜の分析

銅板については, TEM による断面観察と TEM-EELS 分析により, 酸化膜の膜厚は 4nm 程度であり, 酸化膜は  $\text{Cu}_2\text{O}$  であることは 2 章で述べた。

Fig. 3.5 に, はんだ箔の最表面の TEM による観察断面 ( $\times 4\text{M}$ ) を示す。TEM 断面から表面にコントラストの異なる領域が確認でき, この領域が酸化膜であると推測する。この領域を測長すると 5.3nm であった。また, Fig. 3.6 に point1~5 (Fig. 3.5) における TEM-EELS 分析結果を示す。Point1~4 では 540eV 付近に特徴的なピークが現れており, この領域が錫酸化膜であると考えられる<sup>6)</sup>。

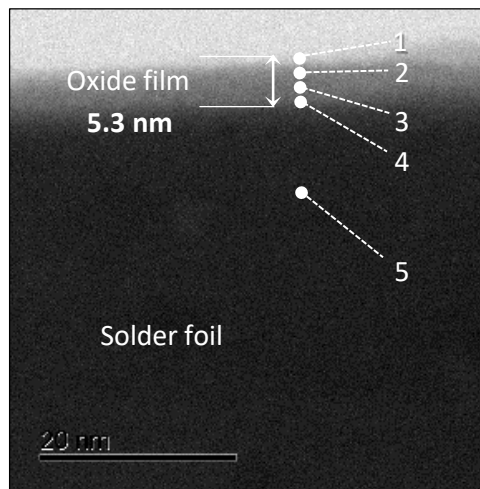


Fig.3.5 TEM image of Solder foil oxide film cross section ( $\times 4\text{M}$ )

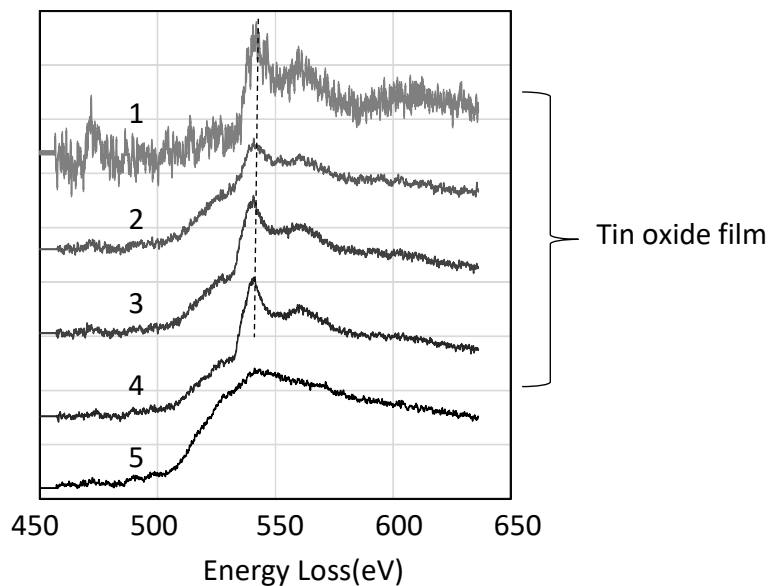


Fig.3.6 EELS analysis of Solder foil cross section



さらに、酸化膜の価数特定のために XPS 分析を行った。Fig. 3.7 にはんだ箔、SnO、SnO<sub>2</sub> 標準サンプルを XPS によって分析した Valence band スペクトルをそれぞれ示す。はんだ箔のピーク形状は SnO と類似しているが、SnO<sub>2</sub> の 3-4eV にある急峻な段差ははんだ箔にも小さく存在しているようにも解釈できる。このことから、はんだ箔の酸化膜の主な組成は SnO であるが、SnO<sub>2</sub> もわずかに含まれるものと推察する。

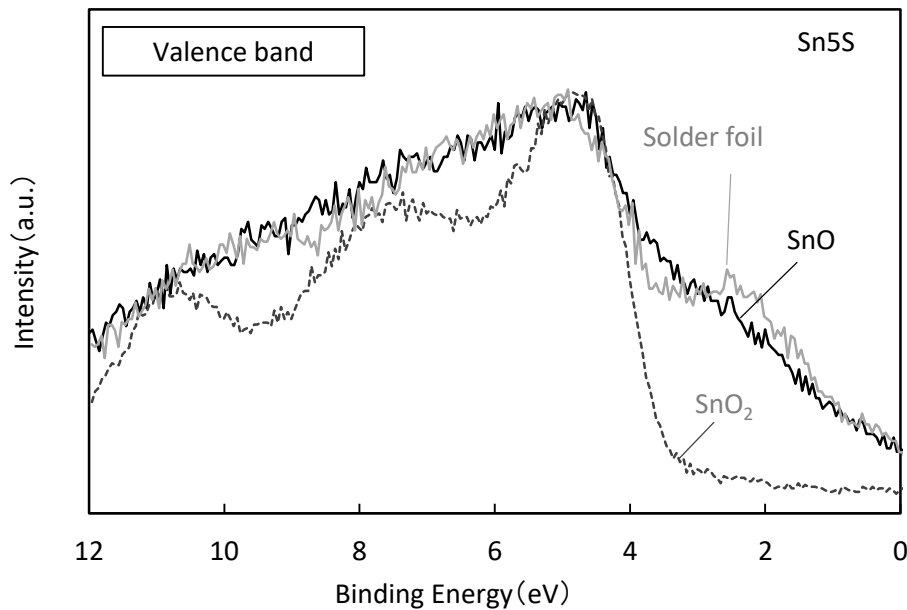


Fig.3.7 XPS analysis

### 3.3.2 銅酸化膜と錫酸化膜のギ酸による還元速度の測定

エリプソメーターにてリアルタイム測定したギ酸ガス導入時の銅酸化膜 (Cu<sub>2</sub>O) および錫酸化膜 (SnO) の膜厚の時間変化を Fig. 3.8 に示す。ギ酸ガスは測定開始から 5s で導入しており、どちらの酸化膜もギ酸導入後から膜厚が減少し、還元が進んでいることが確認できた。しかし、還元速度は両酸化膜で異なった。SnO については、10~15s 時点で還元がほぼ完了し、平均還元速度 (点線) が 90nm/min であるのに対し、Cu<sub>2</sub>O について約 20~25s 時点で還元が完了し、平均還元速度は 18nm/min であり、SnO に比べて遅いことが分かった。このことから、銅板上にはんだを搭載してギ酸還元すると、銅酸化膜が除去される前にはんだの酸化膜である SnO が除去されることが予測できる。このため、次項では銅酸化膜とはんだの濡れ性、接触角の関係に注目してデータを取得した。

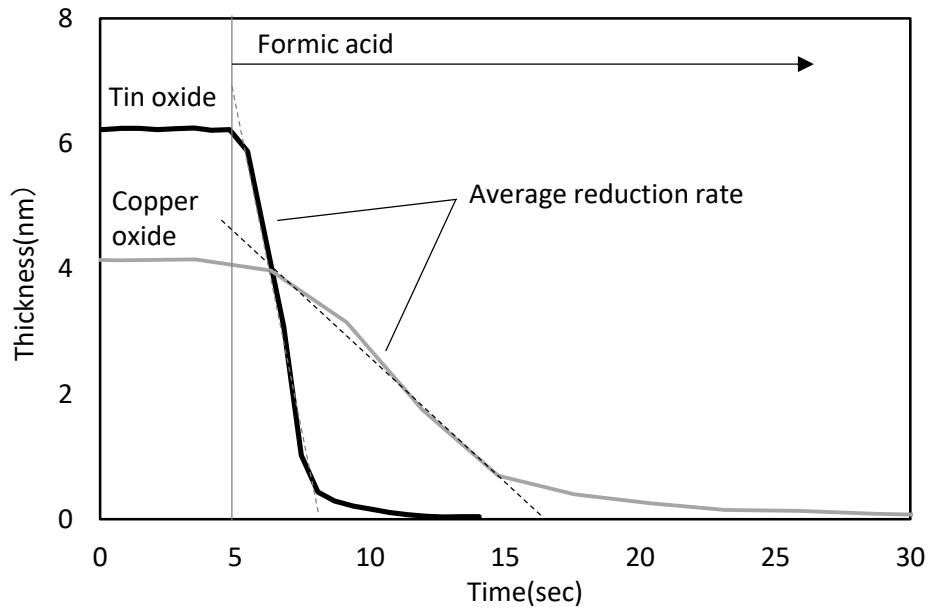
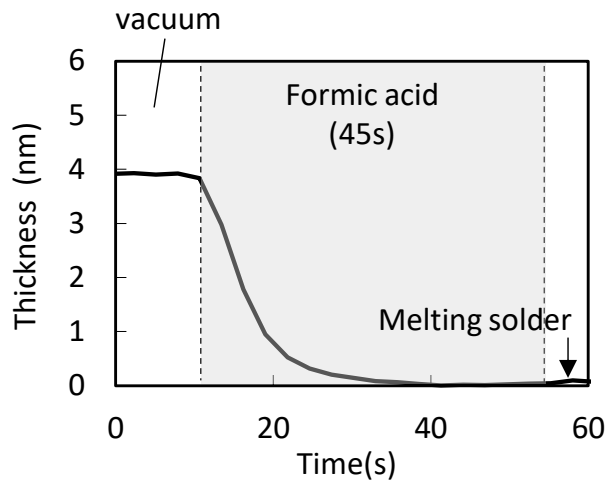


Fig.3.8 Reduction of oxide film by formic acid

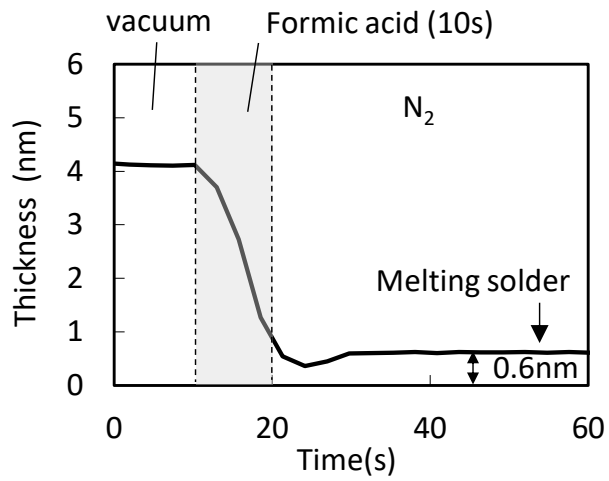
### 3.3.3 酸化膜の膜厚とはんだ濡れ性、接合状態の関係

Fig. 3.9 に、3.2.6 項に記載した手順で実験した際のエリプソメーターでの測定結果を示す。Fig. 3.9(a)については約 45s 間、ギ酸ガス雰囲気暴露することで、銅酸化膜を完全に除去し、その後、銅板温度を融点以上に上昇させ、はんだ箔、はんだボールを溶融した。Fig. 3.9(b)では約 10s 間、ギ酸ガスに暴露し、銅酸化膜が 0.6nm まで還元された段階でギ酸ガスを排出し、その後、はんだ箔、はんだボールを溶融した。なお、20～25s 付近において、酸化膜が少し下がった後に上昇しているが、この間の膜厚の変化は、実際の膜厚の挙動ではないと考える。この間にチャンバー内部は、ギ酸ガス雰囲気から真空状態となり、その後  $N_2$  雰囲気となるため、短時間でチャンバー内部の圧力状態が変化する。この急な圧力変化がヒートステージのアライメント、あるいは石英窓の応力に影響し、その結果として膜厚変化を生じているものと推測している。

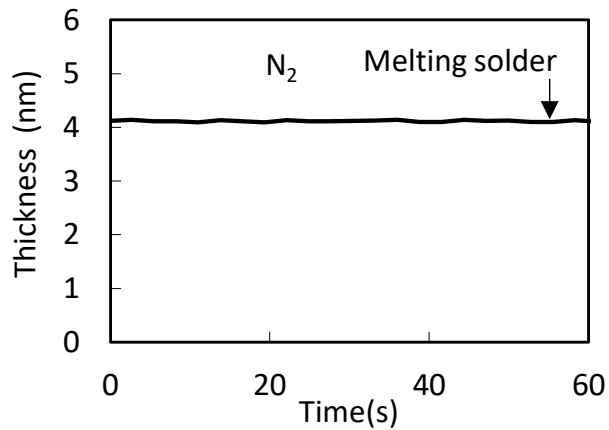
またギ酸の暴露時間を調整し、銅酸化膜を 0.9nm、1.4nm まで還元したサンプルについても同様に実験した。Fig. 3.9(c)については、まったく酸化膜を除去せずに自然酸化膜が形成された状態ではんだを溶融した。



(a) Oxide layer completely removed



(b) Removed a specific thickness

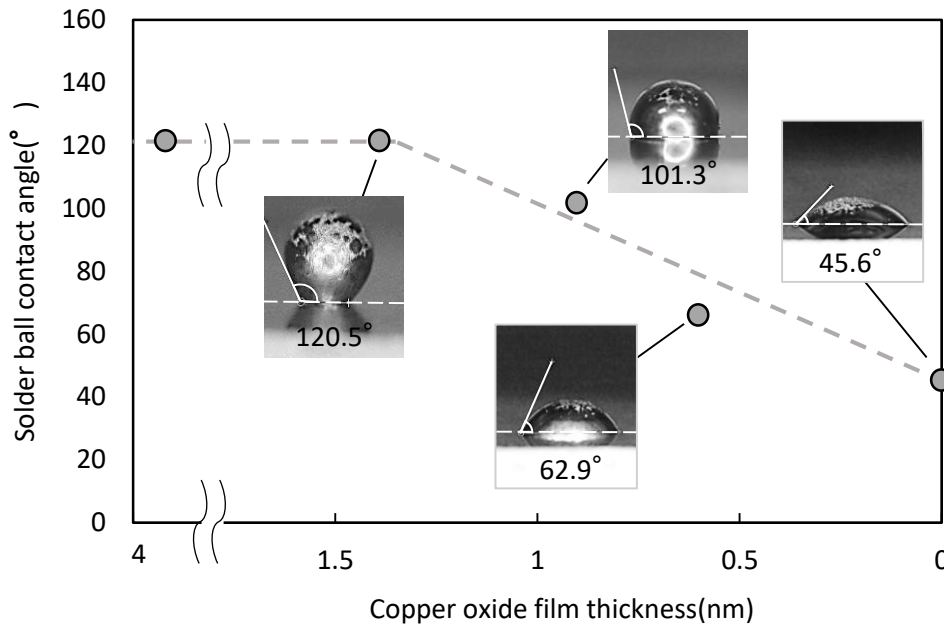


(c) Without any reduction process

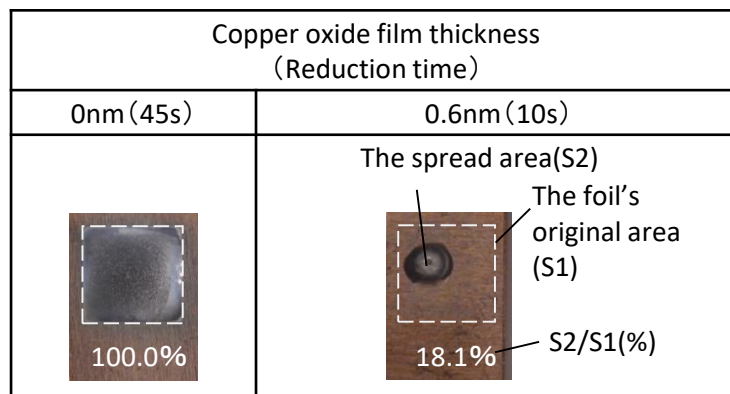
Fig.3.9 Measured copper oxide film thickness by ellipsometer

Fig. 3.10(a)に各条件でのんだ溶融時の銅酸化膜厚と、んだボールの接触角との関係を示す。酸化膜厚が1nm前後からはんだボールの接触角が減少し始め、完全に酸化膜を除去した場合、接触角が40°程度まで減少している。

また Fig. 3.10 (b) に、銅酸化膜厚が0nm, 0.6nmの場合のんだ箔の濡れ性を示す。酸化膜が完全に除去されたときにはんだ箔の濡れ性が100%となるのに対して、酸化膜が0.6nmとわずかでも残っていると18.1%と著しく悪化している。



(a) Solder ball contact angle



(b) Solder foil wettability

Fig.3.10 Interrelation between copper oxide film thickness and solder wettability

また、銅板/はんだ/チップ搭載時のはんだ溶融後の接合部の状態について、ギ酸還元時間との関係を調べた。Fig. 3.11 に、3.2.7 項の手順で作製したサンプルの X 線写真を示す。この写真では色の濃い部分がはんだが存在している接合部である。全く酸化膜を除去していない条件 (Fig. 3.11 (a)) では、はんだが端部まで濡れ広がっておらず、中心部にボイドが確認できる。還元時間 10s (推定酸化膜 0.6nm) の条件 (Fig. 3.11 (b)) でも、端部の濡れ不良、内部のボイドが確認できる。これに対して、還元時間 45s (推定酸化膜 0nm) の条件 (Fig. 3.11 (c)) では、元のはんだ箔の形状を維持した状態で、端部まで綺麗に濡れ広がっており、ボイドもなく良好である。

これらの結果から、濡れ広がりが良く、ボイドの無い良好な接合状態を実現するには、銅酸化膜を完全に除去する必要があることが分かった。

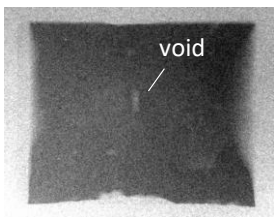
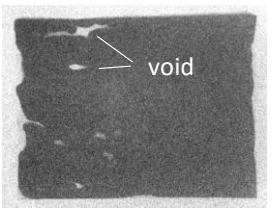
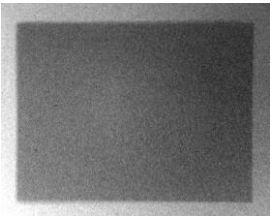
Reduction time (Estimated oxide film)		
0s	10s (0.6nm)	45s (0nm)
 <p>void</p> <p>Poor spread</p>	 <p>void</p> <p>Poor spread</p>	 <p>No voids &amp; Good wet spread</p>
(a)	(b)	(c)

Fig.3.11 X-ray observation on Cu plate / solder / chips samples soldered under different reduction time ((a)0s, (b)10s, (c)45s)

### 3.4 結言

第2章と同様の装置構成にて、銅板およびはんだ箔の酸化膜と、熔融後のはんだ濡れ性、接合部のボイドとの関係を調べた。はんだ箔の TEM 断面の観察から酸化膜の膜厚はエリプソメーターの測定値を概ね一致し、表面の XPS 分析から酸化膜は錫酸化膜 (SnO) であることを確認した。またギ酸による銅、はんだ箔の酸化膜の還元過程のリアルタイム測定から、銅酸化膜の平均還元速度 18nm/min に対して、錫酸化膜の平均還元速度は 90nm/min と 5 倍程度大きいことが分かった。このため銅板上での熔融後のはんだ濡れ性、はんだボールの接触角、およびはんだ接合部のボイドと銅の酸化膜厚との関係を調べた。

その結果、はんだボールでは銅の酸化膜厚が 1nm 前後から熔融後の接触角が減少し始め、完全に酸化膜を除去した場合、40° 程度まで減少しているのに対して、はんだ箔が完全に濡れるには、酸化膜を完全に除去する必要があることが分かった。またはんだ接合部についても、銅の酸化膜が少しでも残っている還元条件では、はんだ端部のヒケや内部のボイドが見られたが、酸化膜を完全に除去する条件ではボイドが無く、端部の濡れ広がりも良好となることを確認した。

今回の研究では、はんだ箔と銅板に挟まれた領域の銅の酸化膜の膜厚は評価していない。この部分の酸化膜は、はんだ箔と銅板の隙間へギ酸が入り込んで還元が進むため、はんだ箔が上に搭載されていない銅板表面と比較して、還元状態が異なる可能性があり、今後、はんだ箔の真下の銅酸化膜の測定が課題である。

### 3.5 参考文献

- 1) 片山直樹, 田中大之, 赤沼正信, 阿部芳彦, 竹本正, 鉛フリーはんだの特性評価, 北海道立工業試験場報告 No. 299
- 2) 下手義和, 林英二, 岩崎俊寛, 馬場伸治, 木村道孝, はんだバンプ表面酸化膜のフリップチップボンディング接合性への影響, 第 20 回マイクロエレクトロニクスシンポジウム, 2010 年 9 月予稿集, 1B2-3
- 3) 石川信二, 橋野英児, 小林孝之, 田中将元, 連続電気化学還元法によるはんだバンプ表面酸化膜解析とバンプ融合試験による実装性への影響評価, エレクトロニクス実装学会誌 17, [3], 189-197(2014)
- 4) 加藤直之, 日暮栄治, 須賀唯知, 水素ラジカル処理による錫酸化膜除去と再酸化挙動の解析, 第 29 回エレクトロニクス実装学会春季講演大会予稿集, 17A4-4
- 5) 何思亮, 西川宏, 菊池大地, 上島稔, はんだ濡れ性および界面反応におえるギ酸雰囲気の影響, 溶接学会全国大会講演概要, 第 97 集, (2015-9)
- 6) Q. Zhao, H. Lorenz, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, C. Rameshan1, B. Klötzer, J. Konzett, S. Penner ; Applied Catalysis A: General, 375 (2010)

## 第4章 ギ酸リフロー装置を用いた還元データ取得および Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) 法による解析

### 4.1. 緒言

3章までにエリプソメーターと真空チャンバーを組み合わせた実験装置を構築し、 $N_2$ バブリングによってギ酸ガスを供給し、銅酸化膜のギ酸による還元メカニズムの考察、銅酸化膜と錫酸化膜の還元速度比較、酸化膜の膜厚と濡れ性、ボイド率との関係を調べた。これらのデータ取得では、銅板やはんだ箔の上部に部品が搭載されていないオープンな表面での還元速度を評価した。しかし、実際のはんだリフロー工程において、ウエハ上のバンプ形成などのケースを除いては、基板の上部にはんだ箔、チップなどが搭載されており、搭載部品の隙間に入り込んだギ酸により、表面の酸化膜を除去する必要がある。このような隙間の還元に関して、ギ酸還元用ソルダーペーストの開発では、はんだ粉末間の隙間にギ酸ガスが入り込むとの報告事例があるが<sup>1)</sup>、ギ酸による隙間の酸化膜の還元データを具体的に示した研究事例は無い。

また、チャンバーへのギ酸の供給は液状のギ酸に  $N_2$  キャリアガスとして通過させ、 $N_2$ /ギ酸の混合ガスとして導入する  $N_2$  バブリングが一般的である。これに対して、液状のギ酸を直接ガス化して、キャリアガスを使用せずにギ酸ガスをチャンバーに導入する機構を搭載した装置もある。このギ酸を直接気化する方式は、 $N_2$  バブリングによるギ酸供給と比較して、 $N_2$  ガスを必要とせず、且つ、ギ酸ガスの供給時間が短いという特徴があり、特に容積の大きな真空チャンバーを用いて生産する場合、ギ酸直接気化の工業的なメリットが大きい。しかし、この2つのギ酸導入方法において、チャンバー内のギ酸圧力が等しい場合、キャリアガス ( $N_2$ ) の有無が還元にどう影響するかについて、これまでほとんど議論されていない。

このため、本章では市販のギ酸リフロー装置 (株式会社オリジン製「真空ソルダリングシステム VS1」, Fig. 4.1) を用いて、銅板の上部にカバーガラスを搭載した際のガラス-銅板間の隙間の還元挙動やキャリアガスの有無が還元にどのように影響するかについて、データ取得した。また、キャリアガスレスの還元については、ギ酸圧力と還元速度との関係についても調べた。さらに実験データ解析のため、希薄気体での粒子の運動を計算する Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) 法を用い、酸化膜表面へのギ酸分子の衝突頻度を解析することで、衝突頻度と還元速度の関係を考察した。





Fig.4.1 Vacuum Soldering system 「VS1」

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 使用材料

酸化膜の評価用試料として、銅板（純度： $>99.96\%$ ，サイズ： $130\times 130\times 3\text{mm}$ ），を使用した。なお，銅板の加工時の防錆剤，加工油については，浸漬，超音波による脱脂洗浄（1-ブロモプロパン使用）により完全に除去している。また，銅板上に設置するガラスは，松浪硝子工業株式会社製のカバーガラス（サイズ： $18\times 18\text{mm}$ ，厚み  $0.13\text{mm}$ ）を用いた。還元剤は，ギ酸（関東化学製，特級，ギ酸含有量： $>98\%$ ）を使用しており， $\text{N}_2$  ガスは純度  $99.995\%$  の  $\text{N}_2$  ボンベにて供給した。

### 4.2.2 実験装置

Fig. 4.2 に本研究はで用いたギ酸リフロー装置の構成を示す。容積  $15\text{L}$  の真空チャンバーの下部に，加熱用の IR ランプがチャンバー壁面で真空封止された状態で取り付けられている。IR ランプの上部にグラファイトプレートが設置され，さらに酸化膜測定用の銅板をグラファイトプレート上に搭載している。これにより真空チャンバー内で IR ランプによりグラファイトプレートを加熱し，グラファイトプレートからの熱伝導で銅板を所定の温度に制御可能である。チャンバーには液状のギ酸を高速でガス化する気化器を備え，また  $\text{N}_2$  ガス，エア供給用のポートおよび排気用ポートがあり，排気ポートはドライ真空ポンプに接続している。このような構成にすることで，銅板を所定温度でギ酸に暴露することが可能となっている。

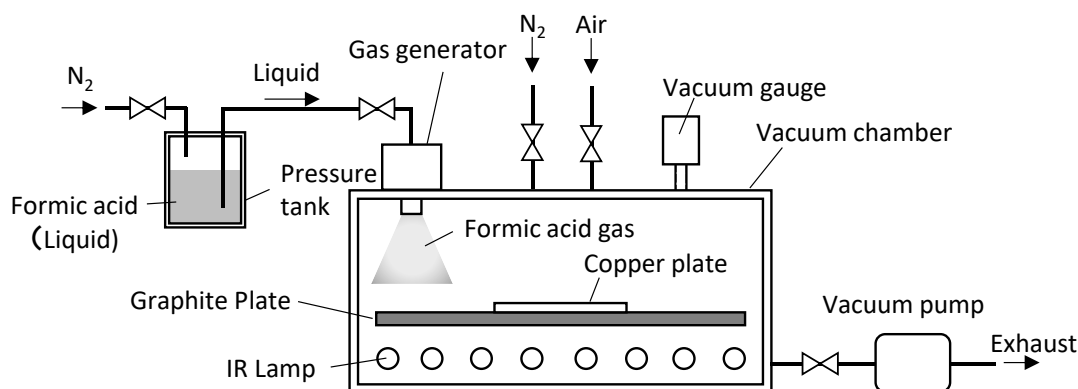


Fig.4.2 Schematic view of the experimental equipment

### 4.2.3 実験手順

ギ酸による酸化膜の還元速度の測定手順を以下に記載する (Fig. 4.3)。

- (1) Fig. 4.2 で示したようにチャンバー内のグラファイトプレート上に銅板を設置し、 $N_2$  中で  $200^\circ C$  に昇温する。昇温完了後に  $N_2$  を排気してエアーを導入し、所定時間保持することで熱酸化膜を形成する。その後、エアーを排気し、銅板を冷却後に取り出す。
- (2) 取り出した銅板表面の 2 か所の熱酸化膜の膜厚  $T(0)$  をエリプソメーターで測定する。
- (3) (2) の膜厚測定箇所の中の 1 か所の上部にカバーガラスを搭載し、再度、銅板をチャンバー内のグラファイトプレート上に設置し、 $N_2$  中で銅板温度を  $200^\circ C$  に昇温する。なお、カバーガラスは、銅基板上部のはんだ箔、チップを想定しており、この方法により部品間の隙間の還元挙動を調べる。
- (4) 昇温完了後、ギ酸気化器を通してギ酸ガスを目標圧力 (1000, 5000, 9000Pa) まで導入し、目標圧力到達後、所定の時間保持する。この際のギ酸ガスの導入時間は  $1s \sim 7s$  である。また  $N_2$ /ギ酸混合ガスでの還元速度を測定する場合は、ギ酸が目標圧力到達後、直ちに  $N_2$  をチャンバー内全圧が大気圧になるまで導入する。
- (5) 所定時間経過後、チャンバー内ガスを排気し、ワークを冷却する。
- (6) 冷却後にワークをチャンバーから取り出して、さらに銅板表面からカバーガラスを取り除き、(2) と同じ測定箇所の酸化膜  $T(t)$  を測定する。ギ酸還元前後の膜厚変化から、所定時間  $t$  での還元膜厚  $T(0) - T(t)$  をそれぞれ 2 か所で求める。
- (7) (6) の後、再び銅板の同じ位置にカバーガラスを設置して、真空チャンバーに戻し、酸化膜が完全に除去されるまで(3)～(6)の工程を繰り返し繰り返し、還元時間  $t$  と還元膜厚  $T(0) - T(t)$  の関係をプロットする。

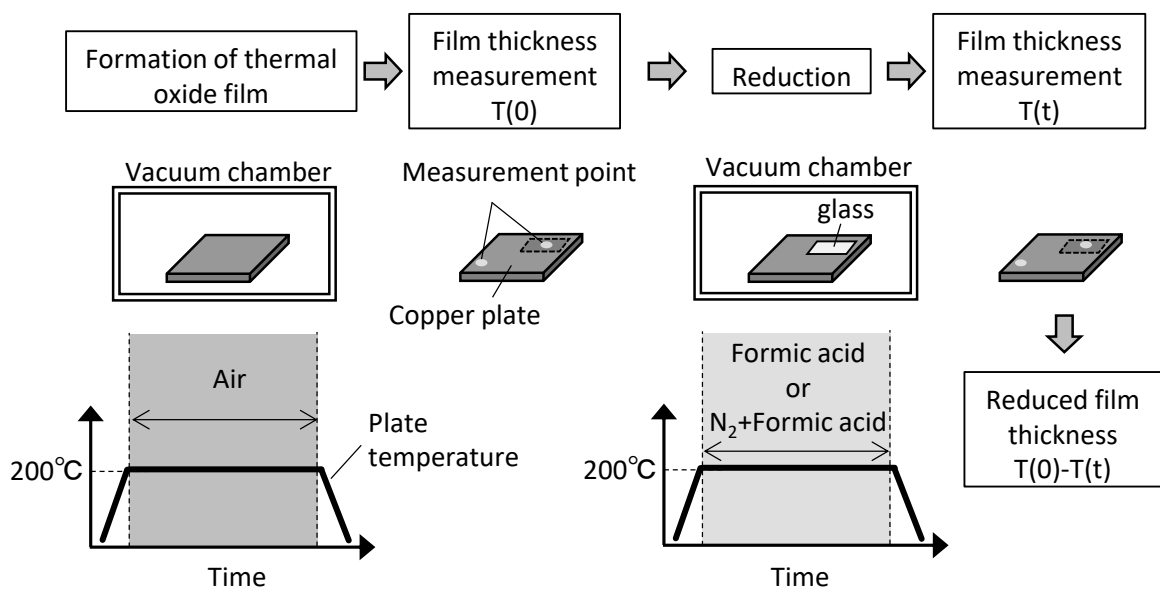


Fig.4.3 Experimental procedure

## 4.3 DSMC 法による希薄気体解析

### 4.3.1 DSMC 法の概要

本章では、キャリアガスを使用せずギ酸ガスだけをチャンバー内に導入する還元条件も検討しているが、この場合、キャリアガスが無い場合チャンバー内圧力が 1000～9000Pa と低圧である。さらにガラス板-銅板間の隙間の還元挙動を解析するため、クヌーセン数の大きな系となる。一般にこのような領域の気体は、希薄気体と呼ばれ、通常の連続体力学的手法では扱えず、分子レベルの気体運動を記述した Boltzmann 方程式を解く必要がある。しかし、Boltzmann 方程式は不連続な非線形方程式であり、この方程式を解析的に解くことは非常に困難である。このため本研究では、Direct Simulation Monte Carlo (DSMC) 法という解析手法を用いた。

DSMC 法は Boltzmann 方程式を直接解くのではなく、Boltzmann 方程式の基になっているそれぞれの粒子の衝突過程を確率的に取り扱うことによって流れ場を解析する方法である<sup>2)</sup>。

標準状態における気体分子の個数密度は  $10^{19}/\text{cm}^3$  のオーダーであり、これらすべての分子の挙動を追跡することは不可能である。このため DSMC 法では、アボガドロ数程度の粒子の代表としてのサンプル粒子を計算機内に数万～100 万個程度配置し、これら各粒子の位置、速度、内部状態等をメモリー内に記録し、衝突や境界の影響によってそれらの値を更新していくという手順を繰り返す。衝突過程については、与えられた衝突断面積に従って確率的に引き起こし、衝突後の 2 粒子の速度もその衝突物理モデルに従い確率的に決定する。

具体的には、解析対象とする領域内を適当な大きさのセルに分割し、同一セル内の 2 個の粒子を物理モデルに基づいた確率則に従って衝突対として選択するというものである。衝突後の粒子対の速度は、エネルギー、運動量等が保存されるように決められ、必要であれば各粒子の内部状態も変化させる。希薄気体の場合、流れ場の物理量の変化の代表的な長さは平均自由行程と同等程度であることから、セルのサイズは平均自由行程と同等程度の大きさとする。セルの大きさが平均自由行程と同等程度のとき、セル内の物理量はほとんど一様と考えてよいからである。

DSMC 法により直接得られるものは、多数の粒子の位置、速度等のサンプルデータである。このデータを加工することにより、粒子の速度分布関数、温度分布、流速分布、密度分布などを得ることができる。

DSMC 法は、これまで CVD による薄膜形成の解析<sup>3),4)</sup>や半導体製造プロセスにおける成膜プロセスシミュレーションとしての検討報告があり<sup>5)</sup>、その有効性が確認されている。

本研究では、ペガサスソフトウェア株式会社の中性粒子 DSMC モジュールを用いて解析を行った。

### 4.3.2 DSMC 法の計算モデル

DSMC 法での解析モデルを Fig. 4.4 に示す。仮想の真空チャンバーの内壁を想定した  $5\text{mm} \times 2\text{mm}$  の範囲を計算領域に設定し、中心は対称軸とする。この際、内壁の温度は  $40^\circ\text{C}$  に設定している。また計算領域内に、サイズが異なるガラス板、銅板を上下2枚に重ねて設定する。上側のガラスサイズは、 $2.5\text{mm} \times 0.1\text{mm}$ 、下側の銅板サイズは  $4.3\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  とし、ガラス板-銅板間の隙間は  $0.01\text{mm}$  ( $10\mu\text{m}$ ) に設定する。さらにガラス板、銅板の温度は  $200^\circ\text{C}$  に設定し、初期的にはギ酸 or  $\text{N}_2$  は計算領域内に一様分布でガス温度は  $130^\circ\text{C}$  に設定する。

このモデルにおいて、銅板の上部面をギ酸分子の衝突回数をカウントする測定面に設定する。これは実際のサンプルにおいて、この測定面に酸化膜が存在し、そこにギ酸分子が衝突することを想定している。これにより上部にガラス板がある領域、および上部にガラス板が無い領域のギ酸分子の衝突回数の違いを解析でき、また内部のギ酸圧力や  $\text{N}_2$  ガスの有無と衝突回数の関係も把握できる。なお、解析を単純にするため、本シミュレーションでは銅板表面での化学反応は考慮しておらず、ガラス板、銅板および内壁に衝突したギ酸分子は、拡散反射して再び空間に戻る設定としている。

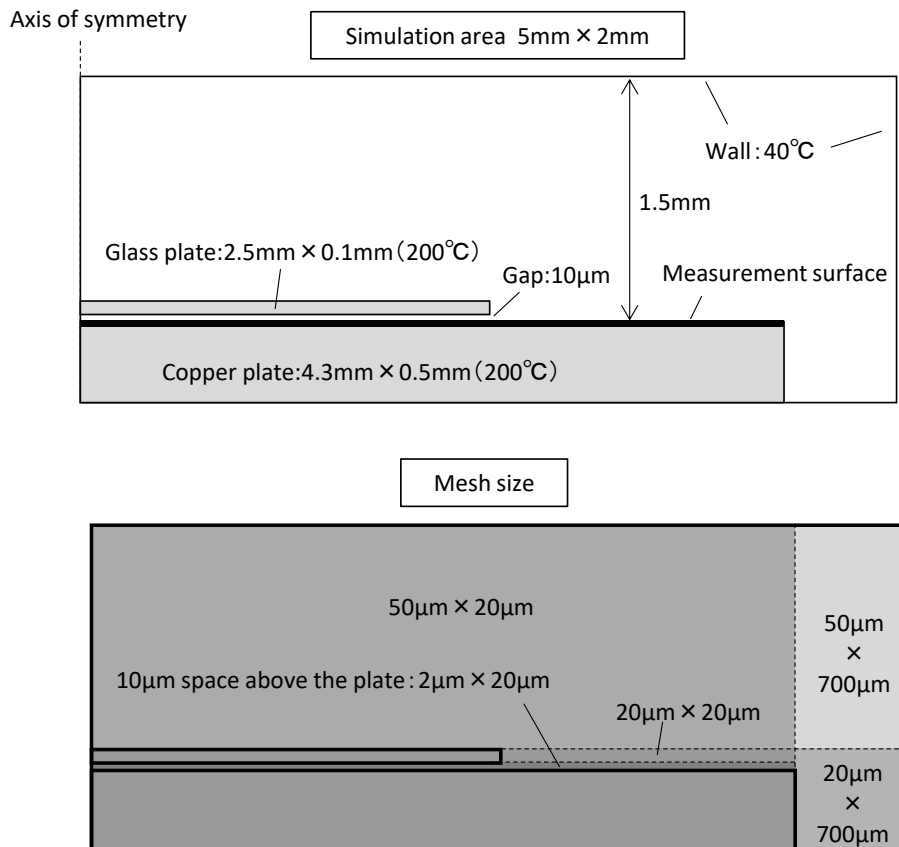


Fig.4.4 Simulation model

## 4.4 結果および考察

### 4.4.1 オープン表面，ガラス下表面の還元速度の比較

まず本項では，ギ酸還元時に銅板の上部にガラスを搭載したガラス下の銅板表面（以後，ガラス下表面）と上部に何も搭載していないオープンな銅板表面（以後，オープン表面）での酸化膜の還元挙動について議論する。なお，本検討での還元条件は，銅板温度 200℃，ギ酸ガスのみ 5000Pa まで導入している。

Fig. 4.5 にガラス下表面とオープン表面の還元膜厚の時間変化の実験データを示す。いずれも還元時間の増加とともに還元膜厚が増加している。またグラフの傾きからそれぞれの還元速度を求めたところ，ガラス下表面のほうが，ガラスを搭載していないオープン表面より還元速度が約 1.2 倍速いことが分かった。

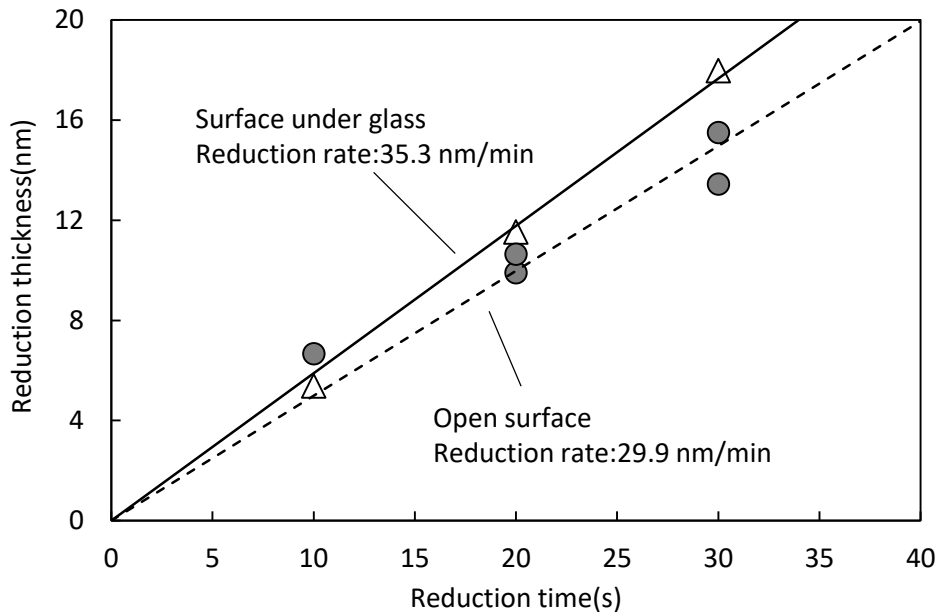


Fig.4.5 Comparison of reduction rates between open surface and surface under glass

実験でのガラス下表面とオープン表面の還元速度の違いを考察するため、Fig. 4.4 で設定した DSMC 法のモデル上のガラス下表面とオープン表面へのギ酸分子の衝突頻度を解析した。

まず Fig. 4.6 に DSMC 法の解析例を示す。縦軸が表面へのギ酸分子の各時間までの積算の衝突回数 ( $1/m^2$ )、横軸が銅板表面の座標を表し、左側半分がガラス下表面、右側半分がオープン表面である。またグラフの上から解析時間  $1.4 \times 10^{-5} s$ ,  $8.4 \times 10^{-5} s$ ,  $1.5 \times 10^{-4} s$  時点での結果を示している。Fig. 4.6 から、各時間ともにオープン表面より、ガラス下表面の衝突回数が多く、時間経過とともに、衝突回数が上がっていることが分かる。

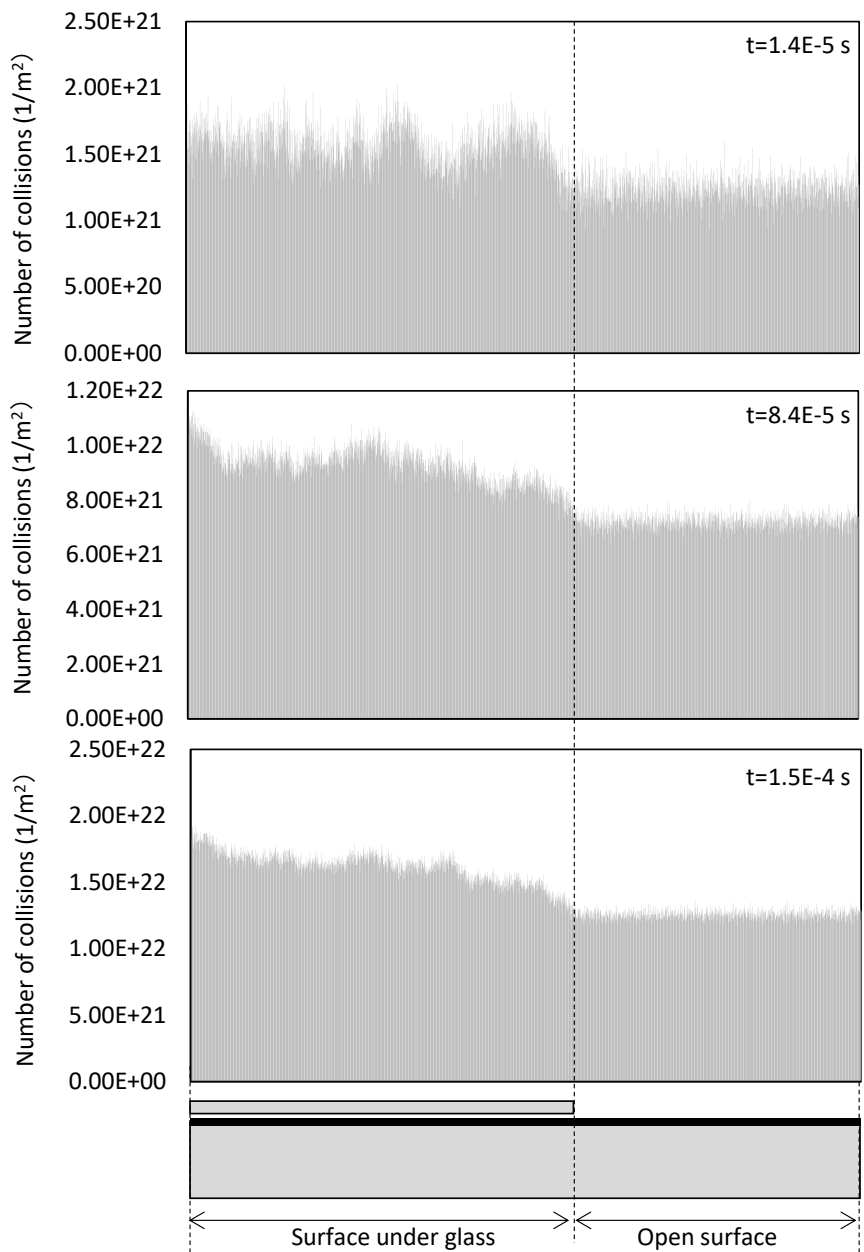


Fig.4.6 Data of DSMC method



Fig. 4.7に、オープン表面、ガラス下表面の衝突回数の時間変化を示す。オープン表面、ガラス下表面ともに、概ね時間に比例して衝突頻度が上がっている。計算時間の都合上、実際の還元時間に対して、DSMC法での解析時間は非常に短い。計算時間内ではギ酸分子の衝突回数が時間比例していることから衝突頻度 ( $1/m^2 \cdot s$ ) は時間によらず一定と仮定する。この場合、各条件の衝突頻度 ( $1/m^2 \cdot s$ ) を求めると、ガラス下表面のほうがオープン表面より約 1.3 倍高いことが分かった。この値は実験結果のオープン表面、ガラス下表面の還元速度比とおおよそ一致しており、2章でギ酸の還元速度は衝突頻度に比例していることを示した (2.15) 式と矛盾無い結果となっている。

さらにオープン表面とガラス下表面の衝突頻度の違いが生じたメカニズムを考える。DSMC法では空間内のギ酸分子の密度も計算できるため、Fig. 4.8に空間各部のギ酸分子密度の時間変化を示す。Fig. 4.8(a)は、所定の時間のギ酸分子の空間内密度分布の一例を示す。またFig. 8(b)に、オープン表面から上部  $10\mu m$  までの領域およびガラス下表面から上部の  $10\mu m$  までの領域のギ酸分子の平均密度の時間変化を示す。オープン表面は計算開始直後にギ酸密度が低下しているのに対して、ガラス下表面は密度の低下がみられない。銅板表面近傍のガス温度上昇によるガスの体積膨張により、オープン表面近傍はギ酸密度が低下するのに対して、ガラス下空間はガラス板-銅板に挟まれることでギ酸密度の低下が抑制されていると考える。ガラス下表面のほうが、ギ酸分子の衝突頻度が高いのは、このギ酸密度の違いに起因している。

これまでの実験、解析結果から銅板上部に部品などが搭載されている場合、ガラス下表面はオープン表面と比較してギ酸密度の低下が起りにくく、還元速度が大きいことが分かった。しかし、今回は化学反応を計算に入れていないため、隙間のギ酸の減少などが考慮されておらず、実際の部品サイズ、重量、表面凹凸などによっては挙動が変わることがある。

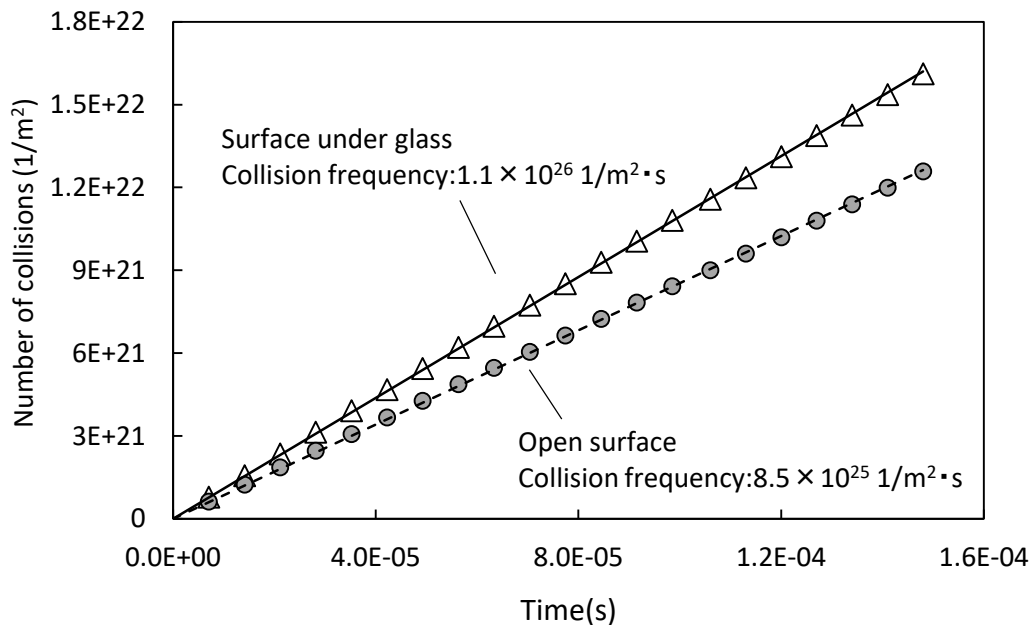
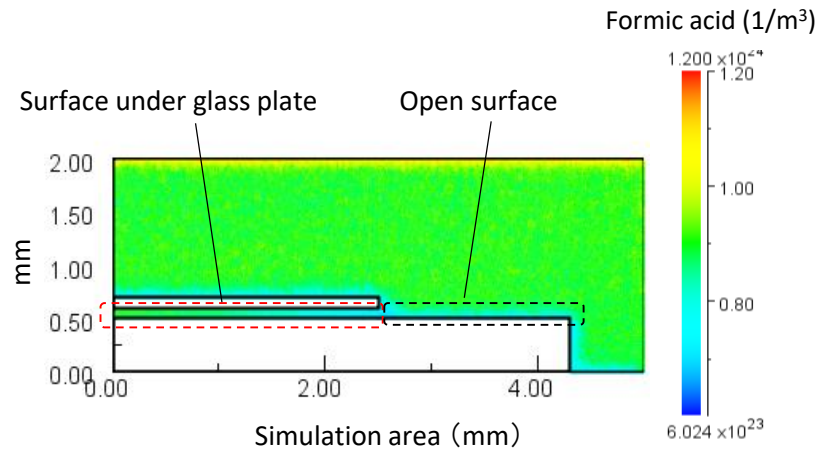
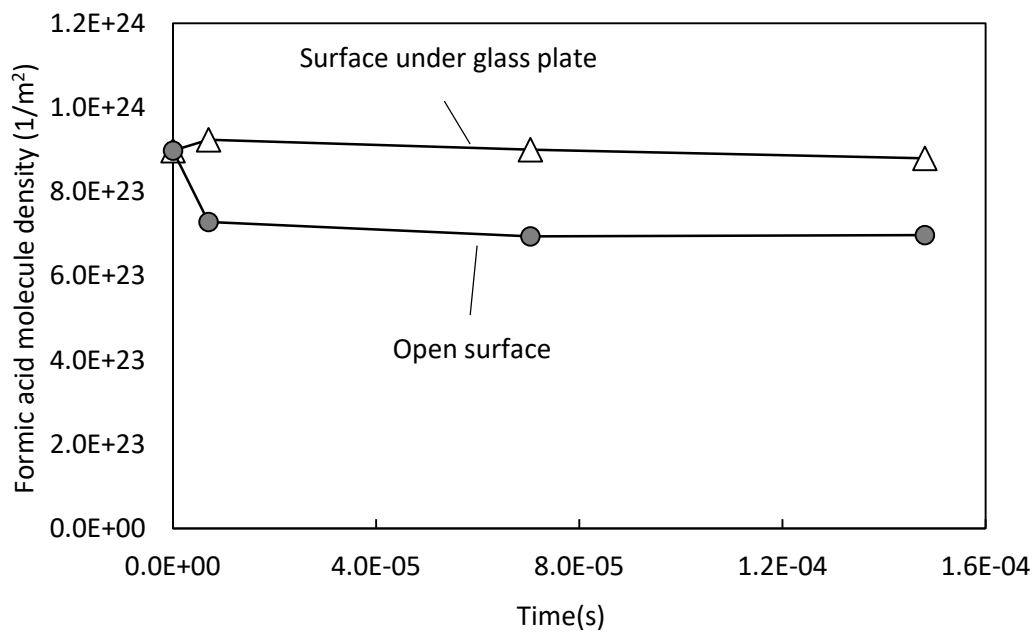


Fig.4.7 Comparison of reduction rates between open surface and surface under glass



(a) Formic acid molecule density distribution



(b) Time variation of formic acid molecule density

Fig.4.8 Formic acid molecular density calculated by DSMC method

#### 4.4.2 N<sub>2</sub>/ギ酸混合ガスとギ酸ガスの還元速度の比較

本項では、N<sub>2</sub>/ギ酸混合ガスとギ酸ガスの還元速度を比較する。ここでの還元速度は、銅板のオープン表面に限定する。4.2.3 項に記載の手順にて取得した N<sub>2</sub>:95000Pa/ギ酸:5000Pa の混合ガスとギ酸ガス 5000Pa の還元膜厚の時間変化を Fig. 4.9 に示す。チャンバー内のギ酸圧力は両条件とも同様に 5000Pa であるが、ギ酸ガスのほうが混合ガスより、約 2.2 倍還元速度が大きいことが分かる。

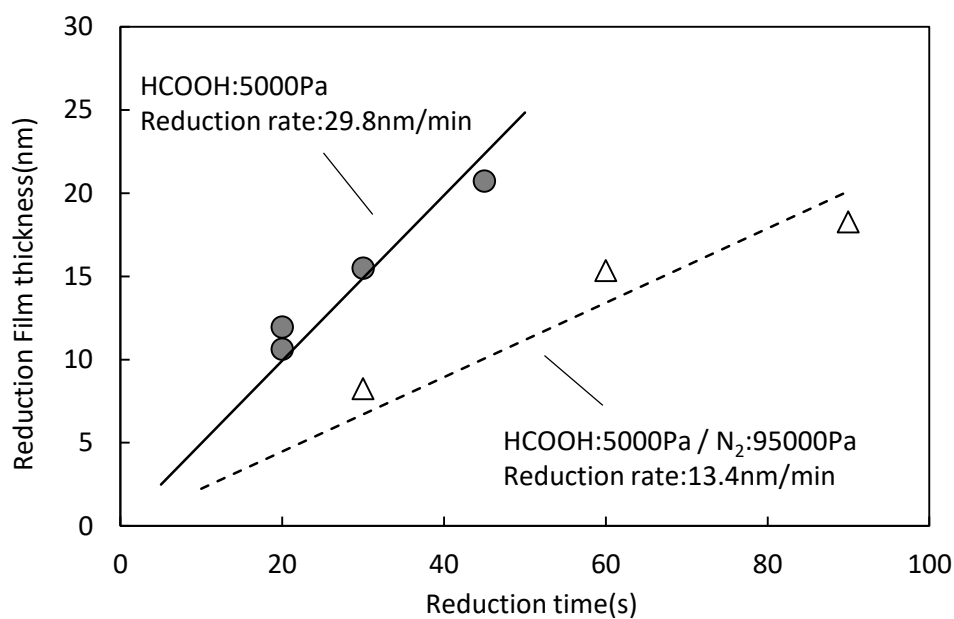


Fig.4.9 Comparison of reduction rates between HCOOH:5000Pa and HCOOH:5000Pa/N<sub>2</sub>:95000pa

4.4.1項と同様にDSMS法による解析も行った。なお、DSMC法では圧力が大気圧並みに高い領域では計算時間が膨大になる。このためN<sub>2</sub>ガスとギ酸の圧力は、実際の実験値の5分の1の圧力でそれぞれ計算し、N<sub>2</sub>は19000Pa、ギ酸は1000Paとし、N<sub>2</sub>/ギ酸の圧力比は実験(N<sub>2</sub>:95000Pa/ギ酸:5000Pa)と揃えた。

Fig. 4.10にN<sub>2</sub>:19000Pa/ギ酸:1000Paの混合ガスとギ酸ガス1000Paでの、オープン表面への衝突回数の時間変化を示す。図から同じギ酸圧力であっても、表面へのギ酸分子の衝突回数は、ギ酸ガスだけの条件のほうが大きい。これはギ酸ガスの場合はN<sub>2</sub>/ギ酸混合ガスに比べ、全体圧力が低いため、ギ酸分子の平均自由行程が大きいことによるものであると考える。前項同様、グラフの傾きから衝突頻度をそれぞれ計算すると、ギ酸ガスだけの条件のほうが銅板への衝突頻度が約2倍高いことが分かった。実験とDSMC法による解析では、ギ酸、N<sub>2</sub>のそれぞれのガス圧力の絶対値が異なるが、ギ酸ガス、N<sub>2</sub>/ギ酸混合ガスにおいて実験による還元速度比と計算によるギ酸分子の衝突頻度比はほぼ一致しており、ガラス下表面、オープン表面の還元速度と同様に、ギ酸分子の衝突頻度が還元速度に関係していることを示している。

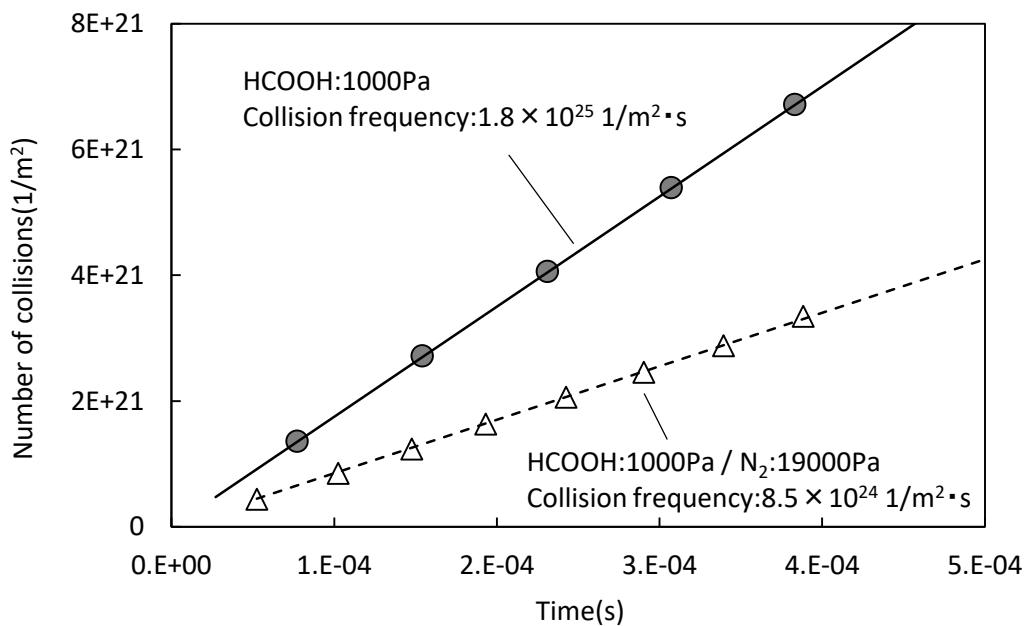


Fig.4.10 Comparison of number of collisions between HCOOH:1000Pa and HCOOH:1000Pa/N<sub>2</sub>:19000pa

#### 4.4.3 ギ酸圧力と還元速度の関係

ギ酸ガスで還元した場合の、ギ酸圧力が還元速度に及ぼす影響についても、実験、DSMC法の両面から検討した。

Fig. 4.11 に 4.2.3 項に示した手順で取得したギ酸圧力 1000Pa, 5000Pa, 9000Pa での、銅板オープン表面での還元膜厚の時間変化を示す。図から、ギ酸圧力が高いほど、還元速度が大きくなることが分かる。

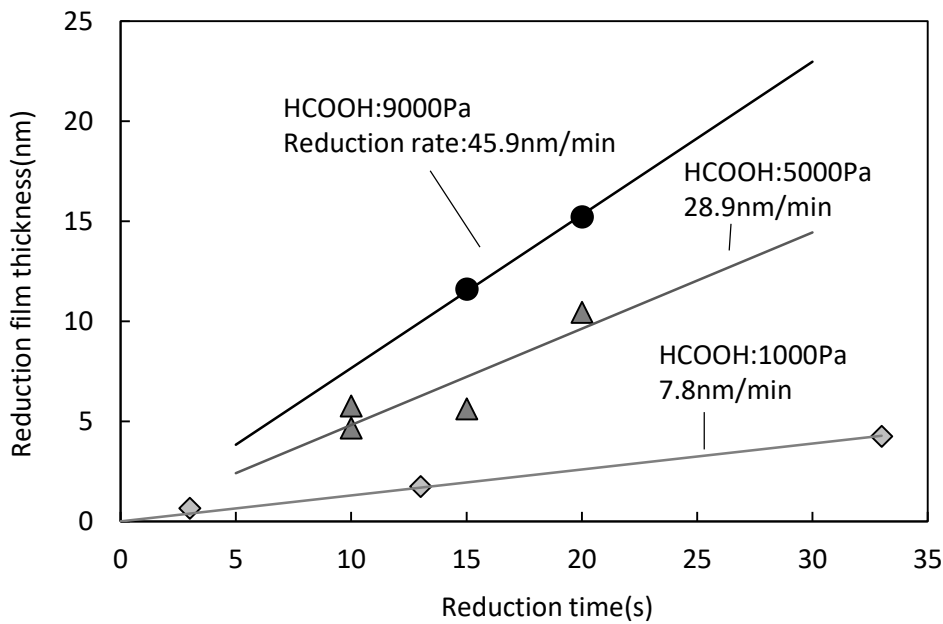


Fig.4.11 Formic acid pressure dependence of reduction rate

さらに Fig. 4.12 にギ酸圧力 1000Pa, 5000Pa, 9000Pa での銅板のオープン表面におけるギ酸分子の衝突回数時間の時間変化を示す。実験結果と同様、圧力が高いほど衝突頻度が高い。

また実験での還元速度のギ酸圧力依存、および DSMC 法でのギ酸分子の衝突頻度のギ酸圧力依存のデータを、Fig. 4.13 に合わせて示す。還元速度、ギ酸分子の衝突頻度ともにギ酸圧力に対して概ね比例的に増加している。この結果についても、2 章の (2.15) 式の妥当性を示している。

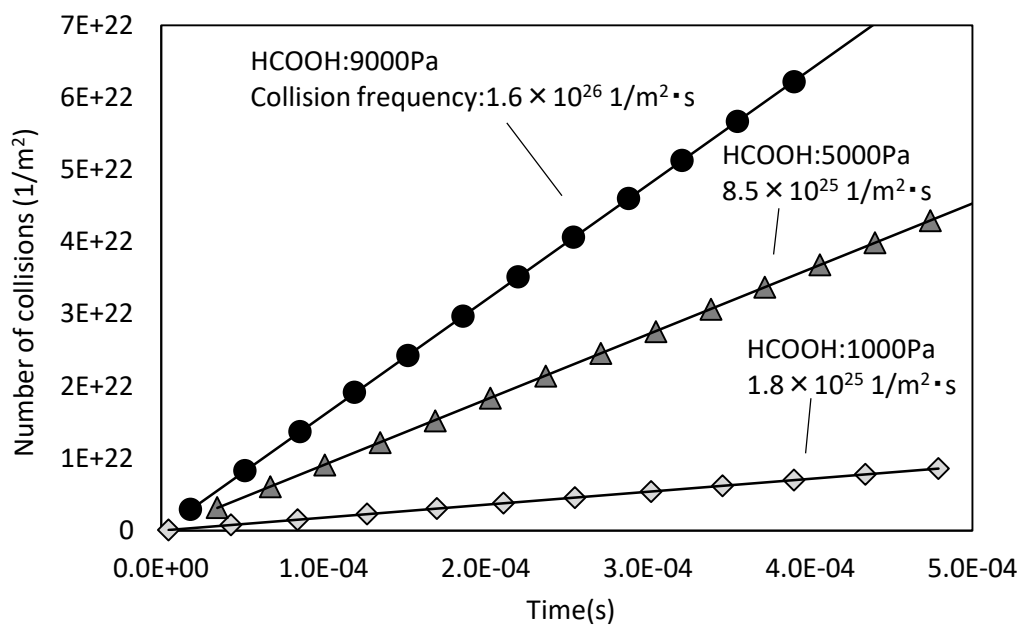


Fig.4.12 Number of collisions of formic acid molecules

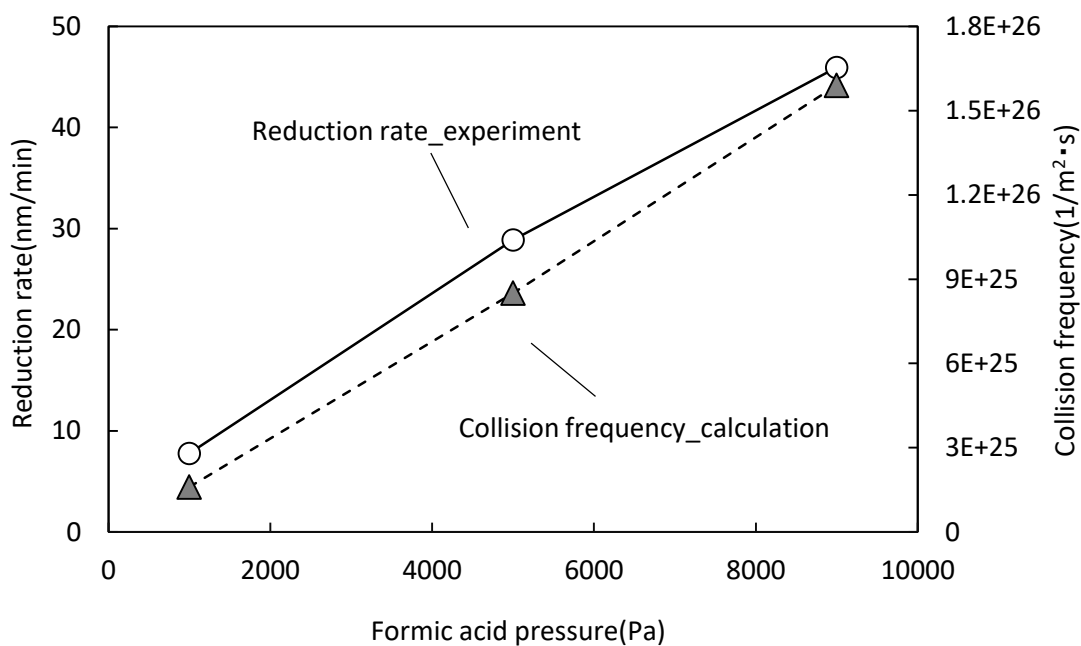


Fig.4.13 Formic acid pressure dependence of reduction rate with experiment (left) and collision frequency calculated by DSMC method (right)

## 4.5 結言

市販のギ酸リフロー装置（株式会社オリジン製「真空ソルダリングシステム VS1」）を用いてさまざまな条件下における還元速度を確認するとともに、DSMC 法により銅板表面へのギ酸分子の衝突頻度を計算した。その結果、以下のことが分かった。

- 銅板上のガラス下表面の還元速度とオープン表面の還元速度の比較では、ガラス下表面の還元速度が大きい。DSMC 法の解析でもガラス下表面へのギ酸分子の衝突頻度がオープン表面よりも高く、これはガラス下空間のギ酸密度の低下がオープン表面近傍空間より小さいためである。
- $N_2$ /ギ酸混合ガスでの還元速度と比較して、ギ酸ガスだけのほうが還元速度は大きい。DSMC 法による解析でもギ酸ガスだけのほうが、表面へのギ酸分子の衝突頻度が高い。これはギ酸ガスだけのほうがチャンバー内ガスの全圧力が小さく、ギ酸の平均自由行程が長いためと考える。
- ギ酸圧力が高いほど、還元速度が大きくなる。DSMC 法でもギ酸圧力が高いほど、表面へのギ酸分子の衝突頻度が高い。

上記の 3 つの結果は、いずれも還元速度とギ酸分子の表面への衝突頻度との関係を示した 2 章の (2.15) 式と矛盾しない。

## 4.6 参考文献

- 1) 大谷怜史, 山本佑樹, 古澤光康, 内田令芳, 白石有沙, 小澤直人, ギ酸還元リフロー用ソルダーペーストの開発と信頼性, スマートプロセス学会誌, 第6巻, 第4号, (2017年7月)
- 2) 諏訪好英, 藤井修二, DSMC法による多元系希薄気体のシミュレーション, Earozoru Kekyuu, 27(3), 292-305(2012)
- 3) 崎山幸紀, 高木周, 松本洋一郎, DSMC法による化学反応計算の拡張とLPCVDプロセスへの応用, 日本機械学会論文集(B編), 68巻667号(2002-3)
- 4) 南部健一, 菅原拓, 五十嵐三武郎, CVD拡散炉内希薄流のモンテカルロシミュレーション, 日本機械学会論文集(B編), 57巻543号(1991-11)
- 5) 池川正人, 小林淳一, 直接シミュレーションモンテカルロ法による半導体成膜形状シミュレーション, 日本機械学会論文集(B編), 59巻567号(1993-11)



## 第5章 総括

### 総括

低炭素化・脱炭素化に向けた世界の動きが加速しており、日本、米国、欧州、中国などの世界各国は、2050～2060年に温室効果ガスの排出量を実質ゼロにする方針を打ち出している。温室効果ガス削減のためには、再生可能エネルギーの積極的活用に加え、発電した電力を低損失で利用することが重要であり、そのためにもエレクトロニクス技術の発展が益々重要になっている。

パワーデバイスは、自動車、家電、鉄道車両、産業機器などに幅広く搭載され、電力損失の低減に大きな役割を果たすキーデバイスの1つであり、特に、今後の自動車の電動化に向け、車載用パワーデバイスは損失低減による高効率化が求められている。また従来の白熱電球に代わって普及が進むLEDも環境負荷低減に寄与する重要な製品であるが、近年、高輝度に伴って発光部が高温になり、寿命の低下や発光効率の低下を招くことが課題となっており、放熱対策が必須である。

これらエレクトロニクス製品の電力損失や放熱性を大きく左右する要因の一つにはんだ接合部のボイドの存在があり、ボイドがあることで熱抵抗の増加やボイド起因によるクラックの進行、それに伴う疲労寿命の低下が引き起こされるため、ボイドレス化が強く求められている。

ボイド低減のためには、はんだ付け時に金属表面の酸化膜を除去し、はんだと金属の濡れ性を向上させることが重要である。金属酸化膜の除去方法の1つとして、これまで水素還元を中心としたさまざまな検討がなされてきた。しかし、水素ガスによる還元には300℃近い高温が必要であり、融点の低い鉛フリーはんだへの適用は難しく、また水素ガスの危険性が指摘されている。このため水素より低温から還元効果が得られるギ酸を使用したプロセスが広く認知され始め、近年、各社でギ酸を用いたリフロー装置が開発されている。

ギ酸による金属酸化膜の還元については、最表面の酸素を除去するメカニズムの研究はこれまでも行われているが、in-situ分析の報告事例がほとんど無く、反応の律速段階や還元がどのように進んでいくか、といった詳細メカニズムは不明な点が多い。

本研究では、エリプソメーターによるリアルタイム測定とさまざまな分析を組み合わせ、ギ酸による金属酸化膜の還元反応における律速段階や還元メカニズム全体を考察した。

第1章では、はんだ接合部のボイドが熱抵抗の増加や疲労寿命低下を引き起こすことを説明し、ボイド低減のためには、はんだ付け部材表面の酸化膜を除去し、はんだ濡

れ性を向上させることが必要であることを述べた。また、銅酸化膜のさまざまな還元方法についての先行研究を調査した。さらにエリンガムダイアグラムから、水素とギ酸により、各金属が還元される温度について議論した。これらの調査、検討により、本研究の解決すべき課題と目的を明らかにした。

第2章では、エリプソメーターと真空チャンバーを組み合わせた実験装置を構築し、ギ酸による銅酸化膜の還元メカニズムを考察した。まず、銅板上に形成された自然酸化膜および熱酸化膜について、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察およびエネルギー分散型 X線分光法 (TEM-EDX)、電子エネルギー損失分光法 (TEM-EELS) により、酸化膜の膜厚と深さ方向の元素比、酸化価数を調べた。これらの分析から、エリプソメーターによる酸化膜の膜厚測定結果は、TEM 観察による膜厚測定結果と概ね一致し、銅酸化膜は  $\text{Cu}_2\text{O}$  であることが分かった。さらに銅板の温度、ギ酸分圧を変えてエリプソメーターで還元膜厚をリアルタイム測定した。その結果、自然酸化膜、熱酸化膜のギ酸還元活性化エネルギーはそれぞれ  $76.3\text{kJ/mol}$ 、 $97.4\text{kJ/mol}$  と分かり、またギ酸分圧が高いほど還元速度が速くなることを確認した。

これらの実験結果から、銅板表面では一定の密度で物理吸着しているギ酸分子が、乖離吸着して水素を生成することで酸素と反応し、水として離脱することで、表面酸素が除去される還元メカニズムを推察した。また水素により最表面の酸素が除去された後は、バルクの酸化銅から気相表面への酸素拡散によって酸素が最表面に供給されることで還元が進行していくことを考察した。これらの還元過程において、ギ酸の乖離吸着が反応の律速段階であることを予測し、還元膜厚の時間変化を数式化した。この数式から得た還元速度は、銅板温度やギ酸分圧を変更した際の実験結果と概ね一致することを示した。

第3章では、第2章と同様の装置構成にて、銅板およびはんだ箔の酸化膜と、熔融後のはんだ濡れ性、接合部のボイドとの関係を調べた。はんだ箔の TEM 断面の観察から酸化膜の膜厚はエリプソメーターの測定値を概ね一致し、表面の XPS 分析から酸化膜は錫酸化膜 ( $\text{SnO}$ ) であることを確認した。またギ酸による銅、はんだ箔の酸化膜の還元過程のリアルタイム測定から、銅酸化膜の平均還元速度  $18\text{nm/min}$  に対して、錫酸化膜の平均還元速度は  $90\text{nm/min}$  と 5 倍程度大きいことが分かった。このため銅板上での熔融後のはんだ濡れ性、はんだボールの接触角、およびはんだ接合部のボイドと銅の酸化膜厚との関係を調べた。その結果、はんだボールでは銅の酸化膜厚が  $1\text{nm}$  前後から熔融後の接触角が減少し始め、完全に酸化膜を除去した場合、 $40^\circ$  程度まで減少しているのに対して、はんだ箔が完全に濡れるには、銅の酸化膜を完全に除去する必要があることが分かった。またはんだ接合部についても、銅の酸化膜が残っている還元条件では、はんだ端部の濡れ不良や内部のボイドが見られたが、酸化膜を完全に除去する還元条件ではボイドが無く、端部の濡れ広がりも良好となることを確認した。

第4章では、市販のギ酸リフロー装置 (株式会社オリジン製「真空ソルダーリングシステム VS1」) を用いてさまざまな条件下における還元速度を確認すると共に、Direct

Simulation Monte Carlo (DSMC) 法により銅板表面へのギ酸分子の衝突頻度を計算した。その結果、(i) 銅板上のガラス下表面の還元速度とオープン表面の還元速度の比較では、ガラス下表面の還元速度が大きく、DSMC 法の解析でもガラス下表面へのギ酸分子の衝突頻度はオープン表面よりも高い、(ii)  $N_2$ /ギ酸混合ガスでの還元速度と比較して、ギ酸ガスだけのほうが還元速度は大きく、DSMC 法による解析でもギ酸ガスだけのほうが、表面へのギ酸分子の衝突頻度が高い、(iii) ギ酸圧力が高いほど、還元速度が大きく、DSMC 法でもギ酸圧力が高いほど、表面へのギ酸分子の衝突頻度が高い、ことが分かった。これら3つの結果は、還元速度とギ酸分子の衝突頻度との関係を記述した2章の数式とも矛盾しないことを確認した。

第5章では、総括として第1章から第4章までに得られた成果についてまとめた。

## 業績一覧

### 1. 原著論文（査読付）

- 小澤直人, 大久保達生, 「ギ酸による銅酸化膜還元過程のリアルタイム測定と考察」, エレクトロニクス実装学会誌, 20(4), 219-227(2017.7)
- Naoto OZAWA, Tatsuo OHKUBO, Masami SHIBATA, ” Relationship between the Reduction Behavior of Copper and Tin Oxide Films by Formic acid and Solder Wettability” , Journal of Surface Finishing Society of Japan, 71(4), 35-39(2020.4)

### 2. 国際学会発表

- Naoto OZAWA, Tatsuo OHKUBO, Jun MATSUDA, Tatsuo SAKAI, ” OBSERVATION AND ANALYSIS OF METAL OXIDE REDUCTION BY FORMIC ACID” , IMPACT-IAAC2016(2016.10), (オーラル, 台北)
- Naoto OZAWA, Tatsuo OHKUBO, Jun MATSUDA, Tatsuo SAKAI, ” Sn-and Cu-Oxide Reduction by Formic Acid and Its Application to Power Module Soldering” , ISPSD2018 (2018.5), (ポスター, 米国 シカゴ)

### 3. 国内学会発表

- 小澤直人, 松田純, 大久保達生, 「ギ酸による銅酸化膜の還元」, 第29回エレクトロニクス実装学会春季公演大会, 2015年3月, (オーラル, 東京大学 本郷キャンパス)

### 4. 研究会, シンポジウム

- 小澤直人, 大久保達生, 松田純, 酒井達郎, 「ギ酸を用いた鉛フリーはんだ付けプロセス」, 第122回マイクロ接合研究委員会, 2018年7月, (株式会社島津製作所, 関西支社 マルチホール)
- 小澤直人, 大久保達生 「はんだ・微細接合部会 シンポジウム」, 2018年11月, (溶接会館ホール, 東京)

## 謝辞

本研究を行うにあたり，社会人学生として受け入れていただき，終始熱心にご指導を賜りました柴田正実教授に深く感謝を申し上げます。また，有益なご教示をいただきました奥崎秀典教授，近藤英一教授，宮嶋尚哉准教授，新森英之准教授に深く感謝申し上げます。

社会人学生としての入学を許可，ご支援いただきました株式会社オリジン代表取締役社長 妹尾一宏様，取締役常務執行役員 篠原 信一様，取締役常務執行役員 源島康広様に深く感謝申し上げます。

論文作成にあたり多くの的確な御助言をいただいた，株式会社オリジン研究開発本部の杉山泰之様，酒井達郎様に心より感謝申し上げます。

本研究に関し貴重な御助言，御協力をいただきました株式会社オリジン研究開発室の鈴木隆之様，松田純様，大久保達生様，丸山めぐ様，並びにメカトロニクス事業部の赤間広志様に心より感謝申し上げます。

最後に，本研究はこれらの方々をはじめとする多くの方々に支えられ，達成できたものです。改めて，心からお礼を申し上げます。

2021年3月

小澤直人